

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 MAI 1944.

PRÉSIDENTENCE DE M. CHARLES MAURAIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce à l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 31 mai au lieu du lundi 29.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur la structure de l'onde de choc, limite d'une quasi-onde de choc dans un fluide compressible et visqueux.* Note de M. **MAURICE ROY.**

I. Je considère le mouvement $u(x)$ à *une dimension* d'un fluide indéfini, compressible, visqueux, en régime permanent et sans actions extérieures à distance. J'admets en outre que dp/dx , du/dx et dT/dx s'annulent à l'infini (amont, indice 1; aval, indice 2). On pourra d'ailleurs superposer à $u(x)$ une translation perpendiculaire et uniforme $v(x, y) \equiv \text{const.}$ sans rien changer aux résultats ci-après.

Les dérivées par rapport à x étant symbolisées par des accents, admettons que le fluide obéisse aux lois des gaz parfaits $[p = \rho TC(\gamma - 1)/\gamma]$, avec $TS' = CT' - p'/\rho$; p , pression; ρ , densité; T , température; S , entropie] avec $C = \text{const.}$

Les équations de l'écoulement (mouvement, continuité, relation supplémentaire) s'écrivent

$$(1) \quad p' = -\rho uu' + (\zeta + 2\eta)u'' + (\zeta' + 2\eta')u',$$

$$(2) \quad \rho u = \rho_1 u_1,$$

$$(3) \quad \lambda'T' + \lambda T'' = \rho u TS' - (\zeta + 2\eta)u'^2.$$

Les deux coefficients ζ et η de viscosité de Navier n'interviennent ici que par la combinaison $\mu = \zeta + 2\eta$; λ est le coefficient de conductibilité.

Par nos hypothèses ($p'_1 = u'_1 = T'_1 = 0$; $C = \text{const.}$) les équations (1) et (3)

fournissent les *deux intégrales premières* (la seconde obtenue par combinaison)

$$(1') \quad p - p_1 = -\rho_1 u_1 (u - u_1) + \mu u',$$

$$(3') \quad \lambda T' = \rho_1 u_1 \left[C(T - T_1) + \frac{u^2 - u_1^2}{2} \right] - \mu u u',$$

qui ramènent le problème au second ordre.

II. Notons que, sous la forme classique de Navier, l'équation (1) ne comporte pas de terme en μ' , parce qu'on regarde alors généralement μ comme indépendant de ρ et le mouvement comme isotherme.

Le problème envisagé ici, particulièrement simple mais général (puisque le mouvement peut être à volonté lent ou rapide, à forte ou à faible viscosité, par simple changement des échelles de vitesses et de longueurs), met en lumière l'*insuffisance de cette forme classique* pour de tels problèmes car μ est certainement fonction de T pour les gaz réels et T varie ici corrélativement avec u .

III. A titre d'exemple, supposons $\lambda = \mu C$ (nombre de Prandtl égal à 1) et $(1') \mu \div \sqrt{T} \div a [a = \sqrt{(\gamma - 1)CT}, \text{ vitesse du son}]$. Substituons a^2 à T pour l'homogénéité et posons $W = u^2/2 + a^2/(\gamma - 1)$. Par une transformation facile de (1') et (3') on obtient

$$(4) \quad \mu W' = \rho_1 u_1 (W - W_1),$$

$$(5) \quad \gamma \mu_1 a u u' = \rho_1 a_1 (u_1 - u) [a_1^2 + (\gamma - 1) u_1^2/2 - (\gamma + 1) u_1 u/2].$$

De (4), où $W_2 = W_1 = 0$ par hypothèse, il résulte que $W_2 = W_1$ et que W' ne peut être que nul, donc $W \equiv W_1$. La *fonction spécifique W est donc constante*, comme pour un fluide parfait en écoulement adiabatique, alors qu'ici la conductibilité n'est pas nulle (elle tend toutefois vers zéro en même temps que la viscosité, par $\lambda = \mu C$). En outre, W a la signification d'une *énergie cinétique limite* ⁽²⁾.

De (5) on tire, pour l'infini aval, $u_2 = u_1 [2 + (\gamma - 1)m_1^2]/(\gamma + 1)m_1^2$ (avec $m_1 = \text{nombre de Mach} = u_1/a_1$). Les signes des deux membres de (5) ne peuvent concorder totalement que si $u_2 < u_1$, ce qui exige $m_1 > 1$. Le *courant envisagé, continuellement ralenti* ($u' \leq 0$), *n'est possible qu'à partir d'un mouvement supersonique*.

L'état 1 à l'infini amont étant donné, l'état 2 à l'infini aval (u_2, a_2, S_2) se trouve déterminé (sans intégration). Ainsi que l'ont déjà remarqué, notamment, lord Rayleigh ⁽³⁾ et É. Jouguet ⁽⁴⁾, *l'état 2 est indépendant de la viscosité* et coïncide avec l'état aval d'une onde de choc orthogonale et stationnaire en

⁽¹⁾ Il serait probablement plus exact, pour les gaz réels, de supposer $\mu \div T^n$ avec n voisin de 0,75 et non 0,5.

⁽²⁾ Au sens de notre définition antérieure de la vitesse-limite (*Comptes rendus*, 209, 1929, p. 188).

⁽³⁾ *Proc. Roy. Soc. London*, 84, 1911, p. 247.

⁽⁴⁾ *Mécanique des Explosifs*, pp. 303-307, Paris, 1917

fluide parfait, onde comprise entre deux courants uniformes et qui constitue la *limite*, pour $\mu \rightarrow 0$, de l'écoulement analysé ici.

Concernant l'évolution de l'entropie, on établit aisément la loi différentielle très simple $TS' = -(\mu u')'$, d'où il découle que $\int_1^2 T dS = 0$. De l'état 1 à l'état 2 chaque élément cède aux éléments qui le suivent la totalité de la chaleur dissipée en son sein par la viscosité; la température croissant constamment, l'entropie S croît à partir de S_1 jusqu'à un *maximum*, pour lequel $\mu u'$ ou au' (négatif) passe par un *minimum*, puis décroît jusqu'à la valeur finale $S_2 > S_1$.

IV. Fixons l'origine $x=0$ au point où u passe par sa moyenne $\bar{u}_0 = (u_1 + u_2)/2$. Posons $\Phi = u/u_1$, d'où $\Phi_0 = u_0/u_1 = (1 + \gamma m_1^2)/(\gamma + 1)m_1^2 < 1$, et tirons a de $W = W_1$. L'équation (5) intégrée donne alors

$$(6) \quad x = -\mu_1 \frac{m_1 \gamma \sqrt{2}}{\rho_1 u_1 (\gamma + 1)} \int_{\Phi_0}^{\Phi} \frac{\varphi \sqrt{(\gamma + 1) - (\gamma - 1)\varphi^2}}{(1 - \varphi)(\varphi + 1 - 2\Phi_0)} d\varphi,$$

où $\Phi(x)$ est compris entre $\Phi_1 = 1$ et $\Phi_2 = 2\Phi_0 - 1$. La courbe $\Phi(x)$, facile à construire par intégration graphique, est descendante de l'amont à l'aval, comprise entre les deux asymptotes $\Phi = \Phi_1$ et $\Phi = \Phi_2$, présente un seul point d'inflexion situé entre deux points de courbure maximum ou *coudes*. Sa tangente à l'origine $x=0$ a pour coefficient angulaire $\Phi'_0 = -\rho_1 u_1 (m_1^2 - 1)/[\mu_1 \gamma m_1^4 \sqrt{2(\gamma + 1)[2(\gamma + 1)m_1^2 - (\gamma - 1)]}]$. A noter que $-\mu_1 \Phi'_0$ passe par un maximum pour $m_1 \cong 2,22$ (si $\gamma = 1,405$, cas de l'air).

Si l'on réduit la valeur de μ_1 , les abscisses se contractent uniformément. Pour $\mu_1 \rightarrow 0$, $\Phi(x)$ tend à la limite, par une contraction infinie des abscisses, vers la discontinuité entre deux paliers qui constitue l'*onde de choc*.

L'écoulement envisagé est donc le grossissement, à telle échelle des longueurs que l'on veut et proportionnelle à μ_1 , de la *structure de l'onde de choc*. Si μ_1 est assez petit, on peut définir l'épaisseur de la *quasi-onde de choc* par la distance entre les deux « coudes » de la courbe $\Phi(x)$.

Si l'on superposait au mouvement $u(x)$ une translation uniforme $v(x, y) = \text{const.}$ on obtiendrait une quasi-onde oblique tendant vers l'onde de choc *oblique* pour $\mu_1 \rightarrow 0$. La distribution de u, a, S suivant la normale à l'onde garderait la même structure.

V. A titre de comparaison et au lieu de l'exemple ($\lambda = \mu C$; $\mu \propto \sqrt{T}$) traité en III et IV, supposons, selon un raisonnement assez usité mais inadéquat aux gaz réels, $\mu \equiv \mu_1$ et $\lambda = 0$ (pour qu'en faisant tendre μ_1 vers zéro le mouvement reste adiabatique).

L'état 2 reste alors lié à l'état 1 par les mêmes relations que ci-dessus, indépendantes de toute hypothèse sur $\mu(T)$.

Mais la structure de l'écoulement permanent change assez sensiblement. La fonction W n'est plus constante (toujours avec $p = \rho RT$, $C = \text{const.}$). On a $W - W_1 = \mu_1 uu'/\rho_1 u_1$. La variation de W étant proportionnelle à l'accélération, W passe alors par un minimum lorsque uu' (négatif) est minimum.

Avec la même origine $x = 0$ qu'en IV et les mêmes notations, (6) se trouve remplacé par une expression intégrable et qui donne

$$x = \frac{\mu_1}{(\gamma+1)\rho_1 u_1} \text{Log} \left\{ \left[1 - \left(\frac{1+\gamma m_1^2 - (\gamma+1)m_1^2 \Phi}{m_1^2 - 1} \right)^2 \right] \left[\frac{(\gamma+1)m_1^2(1-\Phi)}{(\gamma+1)m_1^2 \Phi - [2 + (\gamma-1)m_1^2]} \right]^{\frac{1+\gamma m_1^2}{m_1^2 - 1}} \right\}.$$

Le point d'inflexion de la courbe $\Phi(x)$ se trouve alors à l'origine, où W est minimum. En outre, l'écoulement est supersonique ($u/a > 1$) pour $x = 0$, il ne devient subsonique qu'en aval de l'origine.

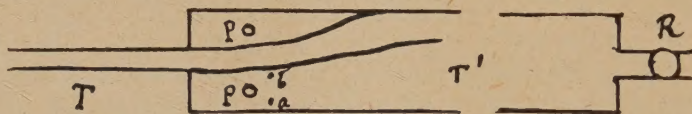
HYDRAULIQUE. — *Sur l'orientation des veines liquides.*

Note (1) de MM. **CHARLES CAMICHEL**, **CHARLES BORY** et **MAX TEISSIÉ-SOLIER**.

L'objet de cette Note est de commencer l'exposé des résultats que nous avons obtenus dans l'étude des ouvrages hydrauliques à solutions multiples et des indéterminations qu'ils peuvent présenter.

Nos recherches ont d'abord porté sur une forme d'ouvrage particulièrement simple, en régime permanent à de petits nombres de Reynolds.

I. Indéterminations. Dissymétrie. Orientation naturelle et artificielle. — Lorsqu'une veine liquide horizontale T de section rectangulaire (voir la fig.) débouche dans une conduite



également rectangulaire T' de même profondeur, mais de largeur plus grande, munie d'un robinet R à l'aval, l'ajutage ainsi constitué ayant un plan de symétrie vertical réalisé aussi parfaitement que les procédés d'usinage le permettent, il se produit en général des indéterminations de la veine qui ne peut demeurer dans la position axiale de symétrie et qui s'incurve vers l'une ou l'autre des parois sans qu'il soit possible de prévoir celle vers laquelle elle ira finalement. Ces indéterminations proviennent de la manœuvre du robinet, de l'état du liquide dans l'ajutage au début de chaque opération et, d'une façon générale, de toutes les causes accidentelles créant des dissymétries dans l'écoulement. Si, après chaque expérience, on attend assez longtemps pour que le liquide revienne au repos, si l'ouverture du robinet se fait d'un mouvement régulier sans discontinuité et si l'ouvrage, malgré le soin apporté à sa confection, présente une certaine dissymétrie, les indéterminations disparaissent, la veine prend toujours la même direction que nous appellerons *direction d'orientation naturelle*; le terme d'orientation artificielle s'appliquant à l'autre direction.

L'expérience permet souvent de déterminer l'origine des perturbations accidentelles. Par exemple, l'ajutage étudié présente des indéterminations quand on manœuvre à la main le robinet R . Il n'en présente plus et la direction d'orientation naturelle apparaît invariablement lorsqu'on met le liquide en mouvement par l'intermédiaire d'un second bassin muni d'un robinet sur lequel on agit.

(1) Séance du 1^{er} mai 1944.

Divers procédés, dont nous donnerons divers exemples, permettent d'orienter la veine liquide dans la direction que l'on désire et de la faire passer de l'une à l'autre de ces orientations. Si, au moyen de l'un d'eux, on amène la veine dans sa position d'orientation artificielle et si, après avoir supprimé l'action qui a provoqué cette orientation, on ferme lentement et d'une façon continue le robinet R de façon à faire décroître le nombre de Reynolds, il arrive un moment où la veine reprend sa position d'orientation naturelle. Le nombre de Reynolds correspondant \mathcal{R}_0 caractérise, dans ce phénomène, la dissymétrie de l'ajutage.

Considérons par exemple l'ajutage (voir la fig.) ayant les dimensions suivantes : T section $0^{\text{cm}},4 \times 4^{\text{cm}}$; T' section $2^{\text{cm}} \times 4^{\text{cm}}$; la direction d'orientation naturelle est à gauche. On trouve $\mathcal{R}_0 = 36$, le nombre de Reynolds étant calculé en prenant comme élément linéaire la largeur $0^{\text{cm}},4$ de la conduite T. En fixant une plaque de laiton d'épaisseur $e = 1^{\text{mm}}$ sur la paroi de gauche de T', pour augmenter la dissymétrie, on trouve $\mathcal{R}_0 = 62$; pour $e = 1^{\text{mm}},5$, $\mathcal{R}_0 = 76$; $e = 2^{\text{mm}}$, $\mathcal{R}_0 = 93$.

II. *Déviation d'une veine par les fils et les tiges en régime permanent.* — Étudions l'action d'un fil ou d'une tige, en régime permanent, sur une veine orientée. Réalisons par l'ouverture du robinet R, un nombre de Reynolds assez faible; le fil vertical étant primitivement en a contre la paroi, où il ne produit pas d'action sur la veine, est amené en b au voisinage de celle-ci (voir la fig.); la veine est repoussée vers la paroi opposée. Cette répulsion peut se produire aussi bien lorsque la veine occupe sa position d'orientation naturelle que dans le cas où elle occupe sa position artificielle. Quand la répulsion a lieu de la position naturelle vers la position artificielle, si l'on ramène le fil de b en a , la veine revient peu à peu vers la paroi qu'elle avait abandonnée sous l'influence du fil. Quand le nombre de Reynolds augmente, la durée du retour de la veine croît rapidement et devient infinie. Le phénomène de retour cesse alors. Pour des nombres de Reynolds plus élevés, le fil possède encore une action répulsive sur la veine, mais la répulsion est alors définitive, la veine ne revenant pas quand on enlève le fil. La durée de cette action répulsive croît avec le nombre de Reynolds et devient infinie. Quand il en est ainsi, le fil n'a plus d'action sur la veine quelle que soit la position qu'on lui fasse occuper vis-à-vis de celle-ci.

Tel est le phénomène de répulsion et de retour que nous avons mis en évidence et que nous avons étudié en 1935 (*Revue générale de l'Hydraulique*, v et vi, septembre et novembre 1935; L. ESCANDE, *Hydraulique générale*, 3, p. 159 et suiv.) avec MM. Escande et Dupin en utilisant diverses huiles. Nous avons continué ces recherches avec l'eau. La difficulté de l'emploi de l'eau provient du fait que, dans un ouvrage, les vitesses, qui varient, pour un même nombre de Reynolds, en raison directe du coefficient cinématique de viscosité, y sont très faibles et que les durées, qui varient en raison inverse de ce coefficient, y sont très grandes par rapport aux valeurs qu'elles ont dans l'huile. Dès lors, pour des fils de petit diamètre qui font intervenir de petits nombres de Reynolds, et dans des cas analogues, nous avons dû employer, pour déterminer les abscisses des asymptotes des courbes représentant les durées T des déviations des veines, en fonction de nombres de Reynolds \mathcal{R} , une méthode qui consiste à utiliser la stabilité que présente l'orientation de la veine lorsqu'on augmente d'une façon continue la vitesse du liquide jusqu'au moment où la veine est visible. On détermine ainsi la position qu'elle occupait lorsque son observation était difficile ou impossible. C'est aussi par cette méthode qu'a été déterminé, pour les faibles dissymétries, le nombre de Reynolds \mathcal{R}_0 , au-dessous duquel la veine reprend, dans l'ajutage, sa position d'orientation naturelle. La veine étant orientée dans sa position artificielle, le nombre de Reynolds est diminué jusqu'à une certaine valeur \mathcal{R} , que l'on maintient constante pendant quelques minutes. On fait ensuite croître le nombre de Reynolds. Si la veine, devenue visible, est restée dans sa position artificielle, on a $\mathcal{R} > \mathcal{R}_0$,

si elle a repris sa position naturelle $\mathcal{R} < \mathcal{R}_0$. Par une série d'essais, on arrive à resserrer les limites entre lesquelles se trouve \mathcal{R}_0 . La mesure peut se faire à 1 % près.

Nous avons déterminé les courbes (T, \mathcal{R}) de retour et de répulsion pour des fils de diamètres variant de 3/100 à 13/10 de millimètre, placés en divers points de l'ajutage.

Ces recherches ont montré que, pour des actions ayant un sens déterminé, par exemple pour l'orientation de la veine à partir de sa position naturelle vers la position artificielle, il existe dans l'ajutage, pour chaque diamètre du fil ou de la tige, une zone de sensibilité de la veine en régime permanent, dont la limite supérieure est caractérisée par l'abscisse \mathcal{R}_2 de l'asymptote de la courbe de répulsion. La courbe C, ayant comme abscisse le diamètre du fil ou de la tige et comme ordonnée l'abscisse \mathcal{R}_2 de l'asymptote de la courbe de répulsion correspondante, montre que la zone de sensibilité s'étend à mesure que le diamètre du fil ou de la tige augmente. Pour un certain diamètre, la zone de sensibilité s'étend à tous les nombres de Reynolds jusqu'à celui qui correspond à l'apparition de la turbulence. L'étude de la courbe C sera faite ultérieurement.

Ce n'est qu'aux petits nombres de Reynolds que les veines sont sensibles aux actions des fils ou des tiges en régime permanent, et ces petits nombres de Reynolds n'ont aucune signification physique dès que les modèles ont des dimensions notables et renferment des liquides peu visqueux. Par exemple, dans un ajutage semblable au premier décrit ($\lambda = 5$, T section $3\text{ cm} \times 20\text{ cm}$; T' section $10\text{ cm} \times 20\text{ cm}$), ces actions ne sont pas observables avec l'eau.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

FONDATION FRANÇAISE POUR L'ÉTUDE DES PROBLÈMES HUMAINS. *Niveau d'existence et charges de famille. Étude comparative*, par FERNAND BOVERAT.

ÉCOLE D'ORGANISATION SCIENTIFIQUE DU TRAVAIL. COMITÉ NATIONAL DE L'ORGANISATION FRANÇAISE. *Promotion Maurice Ponthière. 1943-1944. Discours prononcés à la séance d'ouverture de la X^e session scolaire le 22 novembre 1943.*

ALGÈBRE. — *Sur les structures de Dedekind.*

Note ⁽¹⁾ de M. **MARCEL-PAUL SCHÜTZENBERGER**, présentée par M. Gaston Julia.

Je me propose d'appliquer aux structures d'ordre quelconque les résultats précédemment signalés ⁽²⁾.

Pour tout élément a de Ω/\mathfrak{I} il existe un *nœud supérieur* a^0 , borne inférieure des x tels que a/x soit entière, et, corrélativement, un *nœud inférieur* a_0 qui est en général différent de $(a^0)_0$, mais il existe les relations

$$((a^0)_0)^0 = a^0, \quad ((a_0)^0)_0 = a_0.$$

⁽¹⁾ Séance du 15 mai 1944.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 717.

Les structures entières $(a^0)_0/a^0$ et $a_0/(a_0)^0$ sont les mailles *supérieure* et *inférieure* de Ω/\mathfrak{U} attachées à a . L'ensemble des mailles *inférieures* est identique à l'ensemble des mailles *supérieures* attachées à tous les éléments de Ω/\mathfrak{U} .

J'ai démontré que l'on pouvait obtenir d'une manière unique, à l'ordre près des opérations, toutes les structures de Dedekind, à partir des *simplex*, en introduisant dans une structure d'ordre inférieure, à partir d'une nouvelle origine convenable, des éléments générateurs, et les éléments nécessités par les axiomes et la condition de Birkhoff. L'on passe ainsi d'une structure à une autre d'un ordre plus élevé par une ou plusieurs des quatre opérations (*dilatations*) corrélatives suivantes effectuées à partir d'une origine nouvelle a quelconque.

1° Produit direct généralisé : si $a/a^0 = \Sigma$ l'on peut obtenir $a/(a^0)' = \Sigma \times \Sigma'$ (Σ et Σ' étant des structures de Dedekind quelconques); cette opération est valable d'ailleurs pour n'importe quelle structure.

2° Dilatation simpliciale : si $a/a^0 = \Sigma \times S^n$ (S^n *simplex*) l'on peut obtenir $a/(a^0)' = \Sigma \times S^{n'}$ avec $H' > H$.

3° Si $a/a^0 = \Sigma \times S^n(n) \times S^{n'}(n)$ et si S^n et $S^{n'}$ sont *induits* en a par deux dilatations précédentes l'on peut obtenir $a/(a^0)' = \Sigma \times S^{n+n'}(n)$.

4° Sous des conditions analogues et plus restrictives, si $a/a^0 = \Sigma \times S^1 \times S^1$, l'on peut obtenir $a/(a^0)' = \Sigma \times S^2(n)$; (n quelconque).

Réciproquement toute structure obtenue au moyen des dilatations 1°, 2° ou 3° peut être complétée en une structure *entière* et de *même hauteur*.

Signalons une particularité des structures complètes de diviseurs d'entiers et de sous-groupes de groupe abélien. Toute *origine* est l'*absolu* ou un *élément générateur*.

Dans le cas général, la construction précédente m'a permis d'établir le théorème suivant :

Dans toute structure finie de Dedekind, le nombre des éléments générateurs inférieurs est égal au nombre des éléments générateurs supérieurs.

Ce nombre est aussi dans les *structures distributives* toujours obtenues par la dilatation 1°, égal à la *hauteur* et au nombre de valeurs *indépendantes* dont on dispose pour *normer* la structure.

On en déduit aussi des extensions, des théorèmes de Remack (signalées par Birkhoff, *Proc. of the Cambr. Ph. Soc.*, 1933) et de Zassenhaus, où l'isomorphie doit être entendue au sens restreint d'isomorphie structurelle.

1° THÉORÈME DE REMACK. — a, b et c étant trois éléments quelconques d'une structure de Dedekind, les trois structures quotients $(a \amalg b) \amalg (a \amalg c) / a \amalg (b \amalg c)$, $(b \amalg c) \amalg (b \amalg a) / b \amalg (a \amalg c)$ et $(c \amalg a) \amalg (c \amalg b) / c \amalg (a \amalg b)$ sont isomorphes.

2° THÉORÈME DE ZASSENHAUS. — a, a', b et b' étant quatre éléments quelconques d'une structure de Dedekind, les trois structures quotients

$$(a \amalg a') \amalg (a \amalg b \amalg b') / (a \amalg a') \amalg (a \amalg b), \quad (b \amalg b') \amalg (a \amalg a' \amalg b) / (b \amalg b') \amalg (a \amalg b)$$

et

$$(a \amalg a' \amalg b') \amalg (a \amalg b \amalg b') / (a \amalg b)$$

sont isomorphes.

GÉOMÉTRIE. — *Sur la géométrie du tétraèdre.*

Note (1) de M. VICTOR THÉBAULT, présentée par M. Élie Cartan.

Dans un tétraèdre $T \equiv ABCD$, les aires des faces BCD , CDA , DAB , ABC et les angles qu'elles font avec la sphère circonscrite (O) , de centre O et de rayon R , sont désignés par A , B , C , D ; R_a , R_b , R_c , R_d sont les rayons des cercles (O_a) , (O_b) , (O_c) , (O_d) circonscrits aux faces et V le volume du tétraèdre.

A. 1° Les plans tangents à la sphère (O) en A , B , C , D déterminent le tétraèdre tangentiel $T_1 \equiv A_1B_1C_1D_1$; soient Ω le conjugué isogonal du point O et $T' \equiv A'B'C'D'$ le tétraèdre podaire de Ω , par rapport à T . Les tétraèdres T' et T_1 sont homothétiques; les points Ω et O en sont des points homologues, car ce sont les centres des sphères inscrites (ou exinscrites), donc $O\Omega$ passe par le centre d'homothétie P . *Les droites A_1A' , B_1B' , C_1C' , D_1D' concourent donc en P .* La position de P est précisée par les rapports

$$(1) \quad k = \frac{P\Omega}{PO} = \frac{\Omega A'}{OA_1} = \frac{3V}{R} \frac{\cos A \cos B \cos C \cos D}{\Sigma A \cos B \cos C \cos D},$$

car le carré du demi-axe non focal de la quadrique de révolution de foyers O , Ω , inscrite à T ayant pour expression

$$\beta^2 = 3V : \left[\frac{1}{R} \left(\frac{A}{\cos A} + \frac{B}{\cos B} + \frac{C}{\cos C} + \frac{D}{\cos D} \right) \right],$$

les distances de Ω aux plans des faces BCD , CDA , DAB , ABC sont égales à $3V \cos B \cos C \cos D / \Sigma A \cos B \cos C \cos D$, ..., et les coordonnées normales $\sin^2 A / \cos A$, $\sin^2 B / \cos B$, $\sin^2 C / \cos C$, $\sin^2 D / \cos D$ de P sont proportionnelles à O_aA_1 , O_bB_1 , O_cC_1 , O_dD_1 . *Le point P est donc aussi le centre d'homothétie de T et du tétraèdre formé par les plans parallèles aux faces BCD , CDA , ..., menés par A_1 , B_1 , C_1 , D_1 .*

Le centre O' de la sphère $A'B'C'D'$ a pour homologue le centre O_1 de la sphère $A_1B_1C_1D_1$; O' étant au milieu de $O\Omega$, le centre O_1 de la sphère circonscrite au tétraèdre tangentiel T_1 d'un tétraèdre T est sur la droite $O\Omega$ joignant le centre O de la sphère circonscrite à son conjugué isogonal Ω , par rapport à T , et la position de O_1 est définie par le rapport

$$\frac{\Omega O_1}{OO_1} = 1 + 2k = 1 + \frac{6V}{R} \frac{\cos A \cos B \cos C \cos D}{\Sigma A \cos B \cos C \cos D}.$$

Si T_1 est pris comme tétraèdre fondamental, les résultats précédents, après un changement de notations, peuvent s'énoncer ainsi : Soit (I) l'une des sphères touchant les quatre plans des faces d'un tétraèdre T et soit t le tétraèdre

(1) Séance du 15 mai 1944.

ayant pour sommets les points de contact de ces plans. O étant le centre de la sphère circonscrite à T , le tétraèdre podaire t' de I , par rapport à t , est homothétique à T et le centre d'homothétie est sur OI ; le centre de la sphère circonscrite à t' est sur la même droite OI .

Il résulte de la relation (1) que le rayon de la sphère, de centre Ω , tangente aux quatre plans des faces de T' , a pour expression

$$r = 3V \frac{\cos A \cos B \cos C \cos D}{\Sigma A \cos B \cos C \cos D}.$$

2° Soient $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ les centres des sphères $(\alpha), (\beta), (\gamma), (\delta)$ tangentes aux quatre plans des faces des tétraèdres de sommets A_1, B_1, C_1, D_1 détachés dans le tétraèdre T_1 par les plans des faces de T ; $\alpha'\beta'\gamma'\delta'$ le tétraèdre formé par les plans radicaux des sphères (O) et $(\alpha), (O)$ et $(\beta), \dots$, le centre radical des sphères $(\alpha), (\beta), (\gamma), (\delta)$ coïncide avec le centre de l'une des sphères (ω) tangente aux quatre plans des faces du tétraèdre $\alpha'\beta'\gamma'\delta'$ et les coordonnées normales du centre d'homothétie des tétraèdres T et $\alpha'\beta'\gamma'\delta'$ sont $\sin^2 A, \sin^2 B, \sin^2 C, \sin^2 D$.

Il suffit, en effet, d'observer que les points $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sont sur la sphère (O) , que le tétraèdre $\alpha\beta\gamma\delta$ est homothétique au tétraèdre podaire du centre ω de la sphère (ω) , par rapport à T , et que les distances des faces homologues des tétraèdres $\alpha'\beta'\gamma'\delta'$ et T sont égales à $-R_a^2/2R, -R_b^2/2R, \dots$.

B. H. Picquet, partant de la construction du point de Lemoine d'un triangle par les droites joignant chaque sommet au milieu de la droite antiparallèle au côté opposé à ce sommet, avait conclu à la non-existence du point de Lemoine dans le tétraèdre ⁽²⁾. En effet les droites qui joignent chaque sommet au centre du cercle circonscrit aux sections antiparallèles des faces, par rapport au trièdre opposé, sont, en général, sur un même hyperboloïde à une nappe, et par conséquent n'ont aucun point commun. Mais d'autres définitions du point de Lemoine du triangle ont conduit les géomètres à désigner, dans un tétraèdre quelconque $T \equiv ABCD$, deux points K et L (premier et second points de Lemoine), qui présentent beaucoup d'analogie avec le point de même nom du triangle. Les coordonnées normales de K sont proportionnelles aux aires A, B, C, D des faces ⁽³⁾, et celles de L sont proportionnelles aux rayons R_a, R_b, R_c, R_d des cercles circonscrits aux faces ⁽⁴⁾.

Le conjugué isogonal de K est le centre G de gravité de T et les distances de K aux plans des faces sont $3AV/(A^2 + B^2 + C^2 + D^2), \dots$, les distances de L aux mêmes plans étant $R_a \tan \psi; \dots, (\tan \psi = 12V/\Sigma ab'c')^{(4)}$,

⁽²⁾ Assoc. franç. pour l'Avanc. des Sciences, 3, 1874, p. 1204.

⁽³⁾ SIMON LHULLIER, *Éléments d'Analyse*, p. 297.

⁽⁴⁾ V. THÉBAULT, *Journal de VUIBERT*, 45, 1921, p. 156; *Annales de la Soc. Scient. de Bruxelles*, 1922, p. 173.

celles de son conjugué isogonal L' , par rapport à T , ont pour expressions

$$\frac{3V}{R_a \left(\frac{A}{R_a} + \frac{B}{R_b} + \frac{C}{R_c} + \frac{D}{R_d} \right)}, \dots,$$

car

$$\frac{3V \tan \psi}{\frac{A}{R_a} + \frac{B}{R_b} + \frac{C}{R_c} + \frac{D}{R_d}}$$

représente le carré du demi-axe non focal de la quadrique de révolution, de foyers L et L' , inscrite à T .

ÉLASTICITÉ. — *Sur les relations entre les tensions et les déformations dans un milieu élastique classique en équilibre isotherme.* Note ⁽¹⁾ de M. **CHARLES PLATRIER**, présentée par M. Albert Caquot.

Soit, dans un état actuel $[x = x_1, y = x_2, z = x_3]$, un vecteur transformation $[\xi, \eta, \zeta]$ à partir d'un état initial $[a = a_1, b = a_2, c = a_3]$. Soient $(T_{\sigma\tau})$ les coordonnées d'un tenseur tension symétrique et $(de_{\sigma\tau})$ les coordonnées du tenseur également symétrique d'une transformation infiniment petite du milieu à partir de son état actuel. Nous dirons, suivant la théorie classique de l'élasticité, qu'il existe un potentiel interne dans un milieu, si, en tout point (x, y, z) de densité actuelle (ρ) , le travail élémentaire $\left[\sum_{\sigma\tau} \frac{T_{\sigma\tau} de_{\sigma\tau}}{\rho} \right]$ par unité de masse est la différentielle totale d'une fonction $[f(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)]$ des coordonnées carrées $(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3)$ et rectangulaires $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$ du tenseur $(\bar{\Delta})$ de la déformation entre l'état initial et l'état actuel.

Si l'on appelle alors (x_{ij}) les dérivées partielles $(\partial x_i / \partial a_j)$, la définition précédente est équivalente au théorème suivant que j'ai établi dans un Ouvrage en impression à l'École nationale des Ponts et Chaussées : *Pour qu'il existe un potentiel interne dans un milieu élastique en équilibre isotherme déformé, il faut et il suffit que les tensions y soient liées aux déformations par les relations*

$$(1) \quad T_{ij} = \rho \sum_{\sigma\tau} x_{i\sigma} x_{j\tau} J_{\sigma\tau}$$

avec

$$f_{ii} = \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_i}, \quad f_{23} = f_{32} = \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial \gamma_1}, \quad f_{31} = f_{13} = \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial \gamma_2}, \quad f_{12} = f_{21} = \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial \gamma_3}.$$

La fonctions (f) caractérise du point de vue physique le milieu élastique étudié. Si celui-ci est homogène (f) dépend généralement des six coordonnées de $(\bar{\Delta})$ mais non explicitement de (a, b, c) . Si le milieu est homogène isotrope,

⁽¹⁾ Séance du 15 mai 1944.

f dépend seulement des trois invariants

$$\theta = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3, \quad \theta_2 = \varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_2 \varepsilon_3 - \gamma_1^2 - \gamma_2^2 - \gamma_3^2, \quad \theta_3 = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \gamma_3 & \gamma_2 \\ \gamma_3 & \varepsilon_2 & \gamma_1 \\ \gamma_2 & \gamma_1 & \varepsilon_1 \end{vmatrix}.$$

Ainsi, dans un milieu homogène isotrope subissant une déformation infiniment petite, hypothèse habituelle de la théorie de l'élasticité, si l'on néglige seulement les infiniment petits du 4^e ordre dans le potentiel et du 3^e ordre dans les relations entre les tensions et les déformations

$$\begin{aligned} f &= \text{const.} - P_0 \theta + \left(\frac{\lambda}{2} + \mu \right) \theta^2 + \frac{\nu}{3} \theta^3 - 2\mu \theta_2 + 2\sigma \theta \theta_2 + \tau \theta_3, \\ \frac{N_1}{\rho} &\equiv \frac{T_{11}}{\rho} = -P_0 + (\lambda + P_0) \theta + (\nu + \sigma) \theta^2 - \sigma \theta_2 + 2(\mu - P_0) \varepsilon_1 \\ &\quad + 2(\lambda + \sigma + P_0) \varepsilon_1 \theta - 4\mu \left(\varepsilon_1 \frac{\partial \xi}{\partial a} + \gamma_3 \frac{\partial \xi}{\partial b} + \gamma_2 \frac{\partial \xi}{\partial c} \right) + \tau (\varepsilon_2 \varepsilon_3 - \gamma_1^2), \\ \frac{T_1}{\rho} &= \frac{T_{32}}{\rho} = 2(\mu - P_0) \gamma_1 + 2(\lambda + \sigma + P_0) \gamma_1 \theta \\ &\quad - 2\mu \left(\gamma_3 \frac{\partial \xi}{\partial a} + \varepsilon_2 \frac{\partial \xi}{\partial b} + \gamma_1 \frac{\partial \xi}{\partial c} + \gamma_2 \frac{\partial \eta}{\partial a} + \gamma_1 \frac{\partial \eta}{\partial b} + \varepsilon_3 \frac{\partial \eta}{\partial c} \right) + \tau (\gamma_2 \gamma_3 - \varepsilon_1 \gamma_1), \\ \rho &= \rho_0 \left[1 - \theta_1 - 2\theta_2 + 4\theta_3 + \frac{3}{2} (\theta^2 + 4\theta \theta_2) \right], \end{aligned}$$

$[P_0, \lambda, \mu, \nu, \sigma, \tau]$ sont six coefficients constants, dits de Lamé, qui caractérisent le milieu.

Dans le cas où l'on admet la loi de Hooke, c'est-à-dire où l'on néglige dans (f) les infiniment petits du 3^e ordre et dans (N_i), (P_i) et (ρ) les infiniment petits du 2^e ordre, on retrouve ci-dessus les formules liant les tensions aux déformations dans la théorie classique de l'élasticité.

Mais, si le milieu est soumis à une transformation finie, il faut conserver à (f) sa forme générale $[f(\theta, \theta_1, \theta_2)]$, au tenseur \bar{T} de coordonnées (T_{ij}) les expressions (1) avec les conditions d'équilibre en variables d'Euler

$$\text{div } \bar{T} + \rho \bar{F} = 0 \quad [\bar{F} \text{ force unitaire de masse}]$$

et les conditions sur la surface limite du milieu

$$\bar{T} = \bar{T} \cdot \bar{P}\bar{N}$$

en un point (P), où la normale unitaire à la surface est ($\bar{P}\bar{N}$) et la tension (\bar{T}).

L'équilibre isotherme ainsi présenté ne suppose pas que la déformation du milieu est infiniment petite; le cas des déformations finies trouve également ici sa présentation.

ÉLASTICITÉ. — *Sur la forme de l'énergie de déformation dans les déformations finies.* Note de M. **PIERRE BERGEOT**, présentée par M. Jean Chazy.

Nous considérons le cas des déformations finies. La variation de l'énergie de déformation ⁽¹⁾ d'un corps solide peut s'écrire en général

$$(1) \quad \delta \mathcal{E} = \iiint [P_1 \delta \varepsilon_1 + P_2 \delta \varepsilon_2 + P_3 \delta \varepsilon_3 + U_1 \delta \gamma_1 + U_2 \delta \gamma_2 + U_3 \delta \gamma_3] dx dy dz,$$

où P et U , fonctions des paramètres de déformations ε, γ , ne sont pas explicitées et où l'intégration est étendue au solide non déformé. Nous donnons ici la forme de P et U en faisant apparaître un système de contraintes définies dans le milieu déformé.

Dans la configuration \mathcal{C}_0 de l'état initial (non déformé par exemple), considérons un trièdre trirectangle $M\xi\eta\zeta$ (où $M\xi, M\eta, M\zeta$ sont parallèles aux axes ox, oy, oz du trièdre de référence) supportant un parallélépipède de sommet M , de côtés dx, dy, dz .

Dans la configuration \mathcal{C}_1 de l'état déformé, $M\xi\eta\zeta$ devient un trièdre $M's_1s_2s_3$, où l'on a $\widehat{s_2M's_3} = V_1, \widehat{s_3M's_1} = V_2, \widehat{s_1M's_2} = V_3$; les côtés dx, dy, dz sont devenus ds_1, ds_2, ds_3 , et l'on a entre autres les formules

$$(2) \quad ds_1 = h_1 dx \quad \text{avec} \quad h_1 = \sqrt{1 + 2\varepsilon_1} \quad \text{et} \quad \cos V_1 = \frac{\gamma_1}{h_2 h_3}.$$

Les contraintes sont définies comme suit : soit dans \mathcal{C}_1 la contrainte unitaire appliquée sur la face de côtés ds_2, ds_3 ; nous la décomposons en n_1 parallèle à $M's_1, t_3$ et t'_2 situés dans la face $s_2M's_3$ et respectivement parallèles à $M's_2, M's_3$. Nous opérons de même pour les autres faces.

En écrivant l'équilibre du parallélépipède déformé, nous vérifions qu'on a les relations

$$(3) \quad t_3 \sin V_1 = t'_3 \sin V_2, \quad t_1 \sin V_2 = t'_1 \sin V_3, \quad t_2 \sin V_3 = t'_2 \sin V_1.$$

Nous évaluons le travail élémentaire de déformation pour passer de \mathcal{C}_1 à la configuration infiniment voisine $\mathcal{C}_1 + d\mathcal{C}_1$. Pour une contrainte de type n, n_1 par exemple, ce travail s'écrit $n_1 ds_2 ds_3 \sin V_1 \delta ds_1$.

Pour les travaux de distorsion, considérons les deux faces formant dièdre d'arête $M's_3$ sur lesquelles sont appliquées les contraintes de glissement unitaires t_3 et t'_3 parallèles au plan $s_2M's_1$. Un calcul élémentaire fournit, compte tenu de (3), pour le travail en question l'expression $t_3 h_3 \sin V_1 \delta \gamma_3 dx dy dz$.

Soit $d\mathcal{E}$ l'énergie de déformation pour l'élément de volume initial $dx dy dz$

(1) E. et F. COSSERAT, *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, 10, 1896, p. 50.

de (\mathcal{C}_0) . La variation de $d\mathcal{C}$ pour passer de \mathcal{C}_1 à $\mathcal{C}_1 + d\mathcal{C}_1$ est

$$\delta(d\mathcal{C})_{\mathcal{C}_1}^{\mathcal{C}_1+d\mathcal{C}_1} = n_1 ds_2 ds_3 \sin V_1 \delta ds_1 + n_2 ds_3 ds_1 \sin V_2 \delta ds_2 + n_3 ds_1 ds_2 \sin V_3 \delta ds_3 \\ + (t_3 h_3 \sin V_1 \delta \gamma_3 + t_1 h_1 \sin V_2 \delta \gamma_1 + t_2 h_2 \sin V_3 \delta \gamma_2) dx dy dz;$$

remarquant que l'on a les relations $\delta ds_i = dx(\delta \varepsilon_i / h_i)$ etc., et, compte tenu des formules (2), l'expression (1) prend la forme

$$(\delta \mathcal{C})_{\mathcal{C}_1}^{\mathcal{C}_1+d\mathcal{C}_1} = \iiint_V \left\{ n_1 \frac{h_2 h_3}{h_1} \sqrt{1 - \frac{\gamma_1^2}{h_2^2 h_3^2}} \delta \varepsilon_1 + n_2 \frac{h_3 h_1}{h_2} \sqrt{1 - \frac{\gamma_2^2}{h_3^2 h_1^2}} \delta \varepsilon_2 \right. \\ + n_3 \frac{h_1 h_2}{h_3} \sqrt{1 - \frac{\gamma_3^2}{h_1^2 h_2^2}} \delta \varepsilon_3 + t_3 h_3 \sqrt{1 - \frac{\gamma_1^2}{h_2^2 h_3^2}} \delta \gamma_3 \\ \left. + t_1 h_1 \sqrt{1 - \frac{\gamma_2^2}{h_3^2 h_1^2}} \delta \gamma_1 + t_2 h_2 \sqrt{1 - \frac{\gamma_3^2}{h_1^2 h_2^2}} \delta \gamma_2 \right\} dx dy dz,$$

où l'intégration est étendue au milieu non déformé. Ainsi les fonctions P et U sont précisées.

AÉRODYNAMIQUE. — *Contribution à l'étude de l'hélice propulsive.*
Rendement marginal. Note de M. **LOUIS-A. SACKMANN**, présentée
par M. Henri Villat.

Le présent travail est le prolongement direct de notre recherche d'ensemble sur l'hélice, dans laquelle nous avons étudié successivement : la détection des sillages sur les pales, la corrélation entre le rendement et le décollement, les polaires absolues des hélices ⁽¹⁾.

Les recherches ont été conduites selon la conception habituelle, c'est-à-dire sous la forme d'une double étude quantitative et qualitative (caractéristiques et décollement). Le but était de vérifier l'accroissement du rendement marginal comme le laisse prévoir la théorie.

Principe expérimental et résultats de mesures. — L'hélice métallique, tripale, de pas relatif $h_6 = 1,06$, est montée sur un banc d'essai qui, parallèlement aux mesureurs de traction et de couple, comporte un dispositif pour la visualisation des traces de sillage sur les pales.

Un faux-moyeu, muni d'une coupure mécanique spéciale, réalise l'isolement absolu des extrémités des pales, dont la longueur efficace est égale à 50 % du rayon, contre 80 % pour les pales complètes.

La figure 1 représente les différentes caractéristiques mesurées.

La figure 2 donne les photographies de décollement sur les pales pour le rendement maximum dans chacun des deux cas.

CONCLUSIONS. — 1° *Rendement maximum.* — Pour les extrémités des pales $\eta = 0,84$, pour l'hélice complète $\eta = 0,78$ ($\gamma = 0,9$).

⁽¹⁾ L. A. SACKMANN, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 11; 217, 1943, p. 11; 218, 1944, p. 638.

2° *Régime de point fixe.* — Le rapport des coefficients de traction est 0,83 celui des coefficients de puissance 0,85, pour un rapport des surfaces balayées de 0,78.

3° *Traction et puissance nulles.* — Pour les extrémités des pales, le chan-

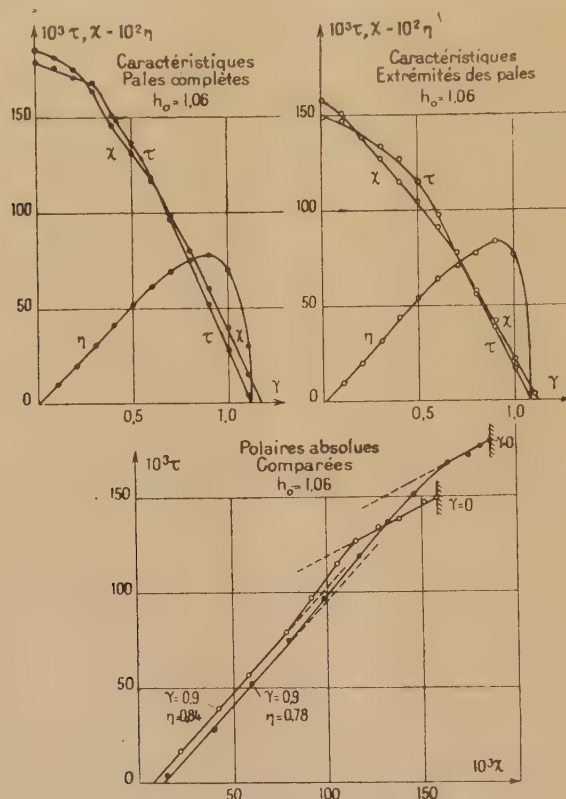
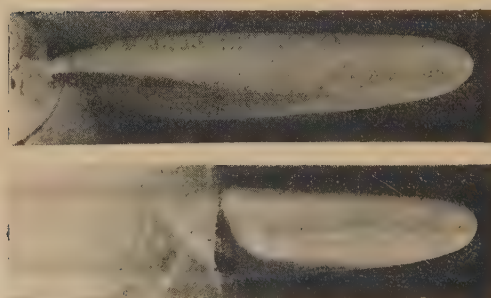


Fig. 1. — Caractéristiques d'hélices.



Pales complètes
 $\gamma = 0.9$ $\eta = 0.78$

Extrémités des pales
 $\gamma = 0.9$ $\eta = 0.84$

Fig. 2. — Photographies de décollement au rendement maximum.

gement de signe des coefficients τ et χ s'opère pour des valeurs de γ légèrement inférieures à celles de l'hélice complète.

4° *Polaires absolues d'hélices.* — L'examen des polaires absolues, définies par ailleurs, condense tous ces résultats. Cette représentation conduit de plus à un

résultat intéressant : le point d'intersection des deux polaires montre l'existence de *régimes isomécaniques* des deux variantes étudiées (égalité des coefficients de traction et des coefficients de puissance, mais pour des valeurs différentes de γ et de η).

5° *Décollement*. — Il y a une réduction sensible du décollement sur les extrémités des pales, comparativement au même domaine pris sur les pales complètes, en mettant à part l'effet d'interaction, très localisé, du moyeu. Il y a une tendance beaucoup moins accentuée au décollement brutal, observé sur les pales complètes. Ce fait corrobore la constatation que nous avons faite au sujet de la variation très régulière des coefficients caractéristiques (influence du régime d'écoulement).

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur la forme et les mouvements internes d'amas d'étoiles dont le centre de gravité décrit une courbe quelconque*. Note de M. MARCEL MAYOT, présentée par M. Élie Cartan.

Nous assimilons l'amas à une masse fluide homogène dont les particules s'attirent suivant la loi de Newton; les dimensions de l'amas sont supposées faibles par rapport à celles de la région dans laquelle s'exercent les forces extérieures. Pour définir les mouvements internes, nous avons pris les expressions suivantes des vitesses, limitées aux termes du premier ordre,

$$u = ax + by + cz, \quad v = a_1x + b_1y + c_1z, \quad w = a_2x + b_2y + c_2z,$$

les coefficients étant des fonctions du temps.

Nous avons d'abord traité un cas relativement simple : celui où l'amas se déplace dans le plan galactique. Le potentiel de la Voie Lactée, connu avec une assez bonne approximation dans le voisinage du Soleil, peut être supposé de la forme $U(r) + G(z)$, r étant la distance au centre galactique comptée dans le plan et z la distance au plan galactique.

Dans ces conditions, il suffit de supposer

$$u = ax + by, \quad v = cx + dy = cx - ay \quad (\text{équ. de continuité}).$$

La condition de compatibilité des équations du mouvement pour la détermination de la pression détermine les fonctions b et c en fonction de a , qui reste arbitraire.

On obtient pour la pression une expression de la forme

$$-\frac{p}{\mu} + \text{const.} = \frac{1}{2}(Ax^2 + By^2 + Cz^2) + \frac{1}{2}(\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2),$$

A, B, C étant les coefficients d'attraction de la masse de forme ellipsoïdale, qui apparaît ainsi comme possible; α, β, γ des quantités variables qui dépendent des vitesses et des forces extérieures.

Pour définir la surface libre, on aura donc les relations

$$(1) \quad a^2(A + \alpha) = b^2(B + \beta) = c^2(C + \gamma),$$

avec $abc = \text{const.}$

Cette équation admet des solutions pour certaines valeurs de α, β, γ . Il y a donc une infinité de cas où l'amas prendra une forme ellipsoïdale variable. Ces formes sont en relation avec l'état des vitesses à l'intérieur de l'amas.

L'étude de cas plus généraux conduit aux mêmes conclusions* et en particulier aux mêmes équations (1).

ÉLECTRICITÉ. — *Transformation de fréquence applicable aux aiguillages de degré pair et aux filtres antimétriques.* Note de M. MAURICE COTTE.

W. Cauer (¹) a signalé des types de transformations de fréquence applicables aux filtres ou aux aiguillages électriques construits à partir de la fonction affaiblissement effectif, dans l'hypothèse d'une fermeture sur des résistances constantes. Nous voulons montrer le parti que l'on peut tirer d'une transformation homographique portant sur le carré des fréquences

$$(1) \quad \Omega^2 = \frac{af^2 + b}{cf^2 + d};$$

Ω est la fréquence réduite, f la fréquence transformée, a, b, c, d sont des constantes.

Appliquons (1) aux fonctions φ qui déterminent les affaiblissements A d'un filtre antimétrique ou d'un aiguillage de degré pair, fonctions qui sont de la forme

$$(2) \quad \Phi = H \frac{\prod_{i=1}^{\mu} (P_i^2 - \Omega^2)}{\prod_{i=1}^{\nu} (1 - S_i^2 \Omega^2)},$$

où H, P_i et S_i sont des constantes. Le degré est égal au plus grand des nombres 2μ et 2ν . On sait, une fonction P étant donnée, trouver les schémas de montage réalisant les lois d'affaiblissement correspondantes

$$(3) \quad A = \ln \sqrt{1 + \Phi^2} \quad \text{ou} \quad A = \ln \sqrt{1 + \Phi^{-2}}.$$

Formons la fonction $\varphi(f^2)$ qui prend la même valeur que $\Phi(\Omega^2)$ en des fréquences f et Ω qui se correspondent par (1). La fonction $\varphi(f^2)$ sera une fraction de même degré que Φ , et elle caractérisera un filtre ou un aiguillage de même nombre d'éléments que le premier. La transformation (1) permet

(¹) *Theorie der linearen Wechselstromschaltungen*, Leipzig, 1941. Voir, en particulier, les Chapitres VIII et IX.

d'appliquer les fréquences f'_b, f_b, f_h, f'_h , telles que

$$(4) \quad 0 < f'_b < f_b < f_h < f'_h$$

sur les fréquences $0, x, x^{-1}, \infty$. La fréquence réduite $x (< 1)$ se trouve déterminée par l'égalité des rapports anharmoniques

$$(5) \quad (f_b'^2, f_b^2, f_h^2, f_h'^2) \equiv (0, x^2, x^{-2}, \infty).$$

On ramène ainsi à un problème résolu le problème de déterminer le meilleur filtre passe-bas, ou le meilleur aiguillage, avec des affaiblissements minimum ou maximum fixés dans les intervalles $f'_b f_b$, et $f_h f'_h$, aucune condition n'étant imposée hors de ces intervalles. Le problème d'approximation de Tchebycheff des valeurs 0 et ∞ dans les intervalles ci-dessus, est en effet transformé grâce à (1)-(5) en un problème analogue pour les intervalles $0x$ et $x^{-1}\infty$, problème que l'on sait résoudre grâce aux travaux de Cauey.

On obtiendrait des passe-haut en appliquant la transformation de fréquence (1)-(5) à des fréquences se succédant dans l'ordre

$$f'_b > f_b > f_h > f'_h > 0,$$

et elle permettrait de trouver dans les mêmes conditions le meilleur filtre passe-haut.

Si l'on applique la transformation (1)-(5) à des fréquences se succédant dans l'ordre

$$0 < f'_h < f'_b < f_b < f_h$$

le calcul ci-dessus aboutirait non plus à un passe bas, mais à un passe-bande de même degré. Cependant ce passe-bande n'aurait pas nécessairement les affaiblissements les plus avantageux dans les intervalles $0 f_h; f'_b, f_b; f'_h \infty$, car la transformation n'associe aucune fréquence réelle f à tout un intervalle de fréquence appartenant au domaine $x^{-1} \infty$.

ÉLECTRICITÉ. — *Résistance de poudres agglomérées pour des courants alternatifs de haute fréquence.* Note de MM. **GEORGES** et **JEAN GRANIER**, présentée par M. Aimé Cotton.

La résistance de semi-conducteurs solides, constitués par des pastilles de sels agglomérés, a déjà été étudiée en courant continu et les résultats sont devenus classiques : le courant, relativement intense au début, diminue rapidement et tend ensuite vers une limite; en même temps apparaissent aux électrodes des discontinuités de potentiel importantes ⁽¹⁾. Du point de vue de l'établissement du courant, le semi-conducteur peut être assimilé à une résistance métallique dont une partie est shuntée par un condensateur.

(1) REBOUL, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1116.

Ce schéma équivalent, s'il était encore valable en courant alternatif, conduirait, lorsqu'on augmente indéfiniment la fréquence, à un courant fini dont le déphasage sur la tension tendrait vers zéro ⁽²⁾; nous nous sommes proposés de voir s'il en était bien ainsi. Les conducteurs utilisés étaient constitués par des poudres agglomérées sous des pressions modérées à divers degrés de siccité et soumis à des tensions efficaces d'une centaine de volts; la surface des électrodes était de quelques centimètres carrés, leur distance de 3^{mm} environ.

Le montage de mesure dépendait de la fréquence utilisée : électromètre et contact tournant pour des fréquences inférieures à 10, pont et haut-parleur pour les fréquences téléphoniques, méthode de résonance et thermocouple en haute fréquence. Dans tous les cas, par comparaison avec un condensateur et une résistance étalon (shunt en basse fréquence, série en haute fréquence), on déterminait l'intensité du courant absorbé et son déphasage sur la tension; on en déduisait, pour chaque fréquence, le pouvoir inducteur apparent et la résistivité apparente.

Voici, par exemple, quelques résultats relatifs à l'oxyde rouge de mercure :

| | | | | |
|-------------------------------|----------|----------|---------|----------|
| Fréquence..... | 2,1 | 931 | 251 000 | 2480 000 |
| Pouvoir inducteur.... | 650 | 55 | 21 | 17 |
| Résistivité (ω)..... | 8000 000 | 2600 000 | 520 000 | 215 000 |
| Déphasage ($^{\circ}$)..... | 4,30 | 42 | 62 | 81 |

Des résultats analogues ont été trouvés pour SnS^2 , SO^4Cu , SnO^2 , SO^4Hg . Les valeurs absolues dépendent beaucoup du degré d'humidité et du taux de compression, mais leurs variations se font toutes dans le même sens : la résistance apparente diminue considérablement quand la fréquence augmente, le pouvoir inducteur apparent diminue encore davantage, mais, malgré tout, le déphasage augmente et, pour des fréquences très élevées, la pastille saline se comporte plutôt comme un condensateur que comme une résistance.

Le schéma équivalent doit donc être complété par un deuxième condensateur en dérivation.

ÉLECTRONIQUE. — *Gerbes d'électrons et noyaux atomiques.*

Note ⁽¹⁾ de M. **JEAN DAUDIN**, présentée par M. Maurice de Broglie.

I. Les effets nucléaires, le nombre de particules nucléaires croissent en altitude comme le rayonnement électronique. Aussi divers auteurs ⁽²⁾ ont-ils considéré la composante molle comme responsable des effets nucléaires; de

⁽²⁾ G. DECHÈNE, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1558.

⁽¹⁾ Séance du 1^{er} mai 1945.

⁽²⁾ BAGGE, *Ann. Phys.*, 39, 1941, p. 512; KORFF, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 555; JANOSSY, MC CUSKER et ROCHESTER, *Nature*, 148, 1941, p. 660; DAUDIN, *Comptes rendus*, 218, 1945, pp. 191 et 275; HEISENBERG, *Die kosmische Strahlung*, 1943.

plus Korff avait constaté la présence de neutrons dans les gerbes, parmi lesquelles il ne distinguait d'ailleurs pas les gerbes de mésotons.

Mais les clichés de Janossy et les nôtres ont montré que les effets nucléaires étaient fortement sélectionnés par des montages de compteurs destinés à déceler la production de mésotons. Les deux montages sont différents : celui de Janossy décele les gerbes serrées ultrapénétrantes et le nôtre les gerbes à grande divergence angulaire et pouvoir pénétrant moyen. Comme ils ont permis d'observer les mêmes genres de phénomènes : mésotons en gerbes, particules lourdes, cascades très puissantes, l'on peut considérer légitimement qu'ils sélectionnent des effets de même nature.

La corrélation ainsi établie entre les particules lourdes et la composante pénétrante remet en question les rapports entre les effets nucléaires et la composante molle.

II. 1830 clichés de gerbes électroniques de l'air ont été pris cette année avec des compteurs non protégés et 1000 autres avec des compteurs protégés par 4 à 8^{cm} de plomb. On peut y rechercher les particules lourdes :

Sur 1024 clichés au hasard on a observé trois particules ionisantes et une très douteuse.

Pour la première série de clichés commandés :

| | | |
|---------------------------------------|---|-------------------------------|
| Coïncidences doubles non triples..... | 5 | part. lourdes sur 751 clichés |
| » triples..... | 6 | » 272 » |
| » » non quadruples... | 6 | » 280 » |
| » quadruples..... | 9 | » 376 » |

La corrélation entre le nombre d'électrons et le nombre de particules lourdes par cliché est la suivante :

| | | | |
|---------------------------|--------------|--------------|--------------------|
| Clichés comportant..... | 1-2 traject. | 3-4 traject. | plus de 5 traject. |
| Nombre de particules..... | 13 | 7 | 7 |
| » clichés..... | 786 | 280 | 250 |

Dans la 2^e série, on a observé au moins 12 trajectoires ionisantes et 3 clichés comportant 2 trajectoires ionisantes.

Il y a notablement plus de trajectoires ionisantes en moyenne sur les clichés de grandes gerbes que le hasard ne le laisserait prévoir, mais les particules lourdes ne semblent pas très concentrées dans les zones ou dans les gerbes à grande densité électronique : il ne semble pas y avoir proportionnalité entre le nombre de particules lourdes et le nombre d'électrons.

III. En associant un quatrième compteur éloigné au montage d'étude des gerbes explosives on peut étudier la corrélation entre gerbes-explosives et grandes gerbes de l'air. Or ce quatrième compteur n'a été touché que dans environ 10 % des cas. Ce chiffre n'a qu'une valeur d'indication : en effet d'une part des particules pénétrantes simultanées associées aux gerbes de l'air ont certainement élevé ce chiffre, d'autre part le quatrième compteur n'est touché

que par les gerbes de l'air suffisamment denses. Il est intéressant de noter que les clichés pour lesquels le 4^e compteur a été touché présentent les types de phénomènes ordinaires aux gerbes explosives : mésotons associés, particules lourdes, cascades très puissantes. La coïncidence du 4^e compteur ne définit donc pas une catégorie spéciale de phénomènes.

IV. Si les gerbes de mésotons et les phénomènes nucléaires sont largement associés aux grandes gerbes de l'air, elles ne paraissent pas concentrées dans les zones de grande densité électronique. Bien que la dispersion des photons soit théoriquement un peu plus forte que celle des électrons, les effets photonucléaires ne paraissent pas responsables du flux des particules lourdes cosmiques.

Au contraire la naissance fréquente de puissantes gerbes en cascades, observée sur des clichés commandés par des gerbes nucléaires ou de mésotons, paraît suggérer l'interprétation suivante qui élargit une idée de Janossy : des effets nucléaires en cascade seraient à l'origine des gerbes de mésotons, des particules lourdes et des électrons. Cette origine commune expliquerait que l'intensité des particules lourdes, des étoiles et des électrons de cascades croissent en altitude suivant la même loi.

On pourrait être ainsi conduit à limiter assez bas l'application de la théorie des cascades électroniques, par exemple vers $5 \cdot 10^9$ eV. Certains types étranges de gerbes observées par nous cet été semblent comporter une particule ionisante ou des pinceaux formés de paires très serrées ; il y a sans doute dans les gerbes une complexité plus grande qu'on ne le pensait.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la variation des propriétés magnétiques du mélange de charbon actif et d'oxygène en fonction du temps.* Note de M. CLÉMENT COURTY, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Des mesures, faites en 1939, nous avaient montré que le charbon actif humide ⁽¹⁾ absorbe beaucoup plus d'oxygène que le charbon actif sec, lorsqu'on le laisse en contact avec ce gaz pendant plusieurs semaines. Il était intéressant, après les résultats des expériences décrites dans une précédente Note ⁽²⁾, de voir si, par des mesures magnétiques, il était possible de suivre le phénomène.

Dans ce but, le tube scellé contenant le charbon actif et l'oxygène adsorbé a été laissé dans la balance magnétique, pendant près d'une année, et, de temps en temps, nous avons mesuré le coefficient d'aimantation du gaz.

Ce coefficient, déterminé par E. Bauer, P. Weiss et A. Piccard à la température de + 20°C., vaut $10^6 \chi = + 107,8 \pm 0,3$ ⁽³⁾ pour l'oxygène pur ; nous

⁽¹⁾ Charbon de noix de Coco activé à la vapeur d'eau.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 769.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 167, 1918, p. 486.

rappelons que la mesure faite par nous *un jour après* le scellement du tube nous avait donné $10^6\chi = +107,5$ à 0,5 % près, pour l'oxygène en présence du charbon actif.

Or ce coefficient a déchu d'une manière très sensible, tendant vers une limite de l'ordre de 60-61, qui a été précisée au bout de 326 jours. Comme on suppose souvent que le charbon actif s'oxyde lentement au contact de l'oxygène de l'air, et que, vraisemblablement, l'humidité catalyse cette oxydation, comme elle en catalyse beaucoup d'autres, il n'était pas absurde d'admettre qu'une partie de l'oxygène était passé à l'état de gaz carbonique, dont le coefficient d'aimantation *négalif* est $10^6\chi = -1,2$; ainsi s'expliquerait cette décroissance de $+107,5$ à $+61,03$ en 326 jours.

Nous avons alors porté le tube à l'étuve, à 100°C ., pendant 24 heures, dans le but de déplacer l'équilibre atteint; le coefficient d'aimantation, mesuré le lendemain après atteinte de la température initiale d'équilibre, s'est montré nettement inférieur : $10^6\chi = 43,65$. Cinq jours après, le tube étant resté dans la cage de la balance magnétique, le coefficient s'est accru; enfin, 14 jours après, il avait pratiquement atteint la limite initiale d'équilibre de l'ordre de 60.

Voici, du reste, les résultats obtenus, consignés dans un tableau où t désigne le temps en jours, après la mise en contact du charbon légèrement humide avec l'oxygène et χ le coefficient d'aimantation attribué à l'oxygène ou au mélange gazeux à l'équilibre :

| | | | | | | | | |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $t \dots$ | 1. | 8. | 10. | 45. | 101. | 166. | 228. | 326. |
| $10^6\chi \dots$ | $+107,5$ | $+105,6$ | $+104,7$ | $+89,51$ | $+66,88$ | $+62,51$ | $+61,92$ | $+61,03$ |

après séjour à l'étuve, 24 heures à $+100^\circ\text{C}$. :

| | | | |
|------------------|----------|----------|----------|
| $t \dots$ | 346. | 350. | 359. |
| $10^6\chi \dots$ | $+43,65$ | $+58,92$ | $+59,36$ |

Il n'y a donc aucun doute possible : entre le charbon actif et l'oxygène s'établit un équilibre, en tube scellé à la température ordinaire; cet équilibre peut être détruit par chauffage, mais il se rétablit ensuite.

Rien ne prouve qu'il s'agisse réellement d'une oxydation, car il semble improbable, dans cette dernière hypothèse, que le gaz carbonique repasse en partie à l'état d'oxygène et de charbon.

Si l'on construit maintenant, à partir du tableau ci-dessus, la courbe de variation du coefficient d'aimantation χ en fonction du temps, on trouve, par extrapolation, au temps $t=0$, le nombre $10^6\chi = +107,8$, identique à la valeur trouvée par Bauer, Weiss et Piccard pour l'oxygène pur.

Des études ultérieures à l'aide d'une autre méthode nous montreront peut-être si l'oxygène seul est responsable de ces variations.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'existence de composés oxoniums* $\text{ROR}'\text{—SO}^+\text{H}^2$ (*spectres d'absorption infrarouge*). Note ⁽¹⁾ de M. LASZLO SZOBEL, présentée par M. Aimé Cotton.

On a montré ⁽²⁾ que les spectres d'absorption dans le proche infrarouge ($0^{\mu}, 8\text{--}1^{\mu}, 2$) permettent l'étude des composés oxoniums tels qu'éther-HCl par exemple. Ces travaux avaient portés uniquement sur la formation de composés oxoniums avec le gaz *chlorhydrique*. Or des travaux antérieurs, basés sur des diagrammes thermiques, ont conduit Tschelinzew et Koslow (*Centralblatt*, 1, 1915, p. 828) à admettre la formation de composés oxoniums par fixation de l'*acide sulfurique* sur l'oxygène de l'éther éthylique (ou isoamylique).

L'emploi des méthodes spectrales nous a permis de confirmer cette hypothèse, de signaler l'existence de nouveaux composés oxoniums et d'obtenir des résultats intéressants en ce qui concerne non seulement la bande $4\nu(\text{CH} \rightarrow \text{O})$ de l'éther, mais aussi les bandes OH de l'acide sulfurique.

1° *Influence sur la bande* $4\nu(\text{CH} \rightarrow \text{O})$. — *a.* $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$, SO^+H^2 . — Nous avons préparé une solution à 50 % (en volume) d'éther absolu dans l'acide sulfurique 100 % et enregistré le spectre de cette solution entre $0^{\mu}, 8\text{--}1^{\mu}, 2$ sous 10^{cm} d'épaisseur. A titre de comparaison, nous avons enregistré dans les mêmes conditions par la méthode des deux cuves ⁽³⁾ : *a.* SO^+H^2 100 % sous 5^{cm} , et *b.* $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$ pur sous 5^{cm} .

On sait ⁽²⁾ que l'éther éthylique présente deux bandes : $4\nu(\text{CH})$ vers $0^{\mu}, 9085$ (11007 cm^{-1}) et $4\nu(\text{CH} \rightarrow \text{O})$ vers $0^{\mu}, 9505$ (10520 cm^{-1}). La figure 1 montre que, pour une solution à 50 % de $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$ dans l'acide sulfurique, la bande $4\nu(\text{CH} \rightarrow \text{O})$ disparaît; d'autre part la bande $4\nu(\text{CH})$ est fortement déplacée vers les grandes fréquences. Nous avons pu confirmer ainsi spectralement l'existence d'un composé oxonium $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$, SO^+H^2 analogue à $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$, HCl ⁽⁴⁾.

Pour vérifier qu'il n'y a pas eu (quoique nous ayons opéré à la température ordinaire) réaction chimique, nous avons régénéré ensuite la majeure partie de l'éther en faisant agir une solution de Cl^2Ba sur le composé oxonium $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$, SO^+H^2 . (Bien que HCl se forme pendant la réaction, il ne se fixe pas sur l'éther pour donner un sel oxonium, car il est bien plus soluble dans l'eau.)

⁽¹⁾ Séance du 15 mai 1944.

⁽²⁾ M. et R. FREYMANN, *Cahiers de physique*, 14, 1943, 49; L. SZOBEL, *Comptes rendus*, 218, 1944, pp. 315 et 347.

⁽³⁾ Les deux substances sont placées à la suite l'une de l'autre, sur le faisceau infrarouge, dans des cuves de 5^{cm} chacune.

⁽⁴⁾ Toutefois le résultat est qualitatif; nous n'affirmons pas que les molécules se fixent dans le rapport 1 : 1.

b. $(\text{CH}^3)^2\text{O}$, SO^4H^2 . — Nous avons pu déceler de la même façon l'existence du composé oxonium $(\text{CH}^3)^2\text{O}$, SO^4H^2 ⁽⁵⁾ qui n'avait pas été signalé jusqu'ici (fig. 2). Comme pour $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$, en mettant $(\text{CH}^3)^2\text{O}$ en solution (à 50 %) dans SO^4H^2 , la bande $4\nu(\text{CH} \rightarrow \text{O})$ vers σ^μ , 9310 (10741 cm^{-1}) disparaît *totale*ment et la bande $4\nu(\text{CH})$ vers σ^μ , 8935 est fortement déplacée vers les grandes fréquences.

Les valeurs suivantes précisent ces résultats en permettant de les comparer à ceux de notre étude antérieure ⁽³⁾ sur $(\text{CH}^3)^2\text{O}$:

| | | |
|---|--|-------------------------|
| $(\text{CH}^3)^2\text{O}$ | 10741 cm^{-1} (très intense) | 11191 cm^{-1} |
| $(\text{CH}^3)^2\text{O}$, HCl | 10962 cm^{-1} (faible). | 11230 » |
| $(\text{CH}^3)^2\text{O}$, SO^4H^2 | rien | 11270 » |
| | $4\nu(\text{CH} \rightarrow \text{O})$ | $4\nu(\text{CH})$ |

Remarque. — Notons que l'existence du composé oxonium $(\text{CH}^3)^2\text{O}$, SO^4H^2 explique la grande solubilité de $(\text{CH}^3)^2\text{O}$ dans SO^4H^2 , fait qui intervient

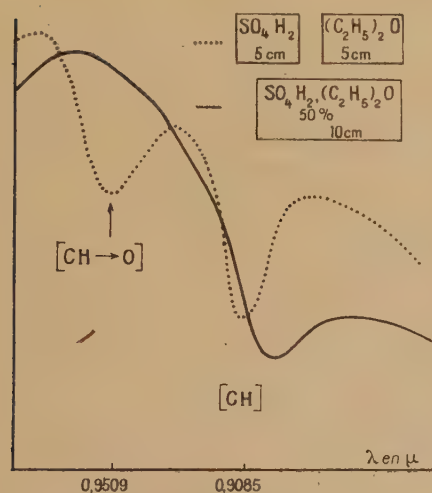


Fig. 1.

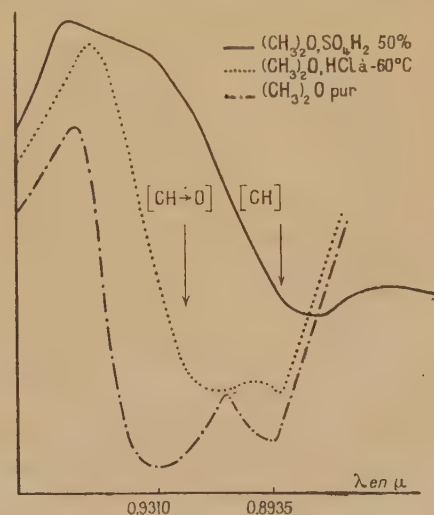


Fig. 2.

dans la préparation de $(\text{CH}^3)^2\text{O}$. Ceci prouve également qu'il n'y a pas de réaction chimique entre SO^4H^2 et $(\text{CH}^3)^2\text{O}$ (dans nos conditions expérimentales) puisque, par simple addition d'eau $(\text{CH}^3)^2\text{O}$ est remis en liberté.

c. $\text{S}(\text{CH}^2)^4\text{O}$, SO^4H^2 .

d. ROH , SO^4H^2 .

2° *Influence sur les bandes OH de l'acide sulfurique.* — La fixation du groupement OH de l'alcool sur l'oxygène de l'éther $\text{R}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{O} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ a été mise en évidence ⁽⁵⁾ par la disparition de la bande $3\nu(\text{OH})$. Ceci a été

⁽⁵⁾ R. FREYMAN, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 41; R. FREYMAN et J. GUÉRON, *ibid.*, 205, 1937, p. 859.

confirmé par l'étude de l'effet Raman et des spectres infrarouges des solutions éther- NO^3H ⁽⁶⁾.

Dans les solutions *éther-acide sulfurique à 50 % nous avons pu constater que les bandes OH de l'acide sulfurique disparaissent* (cette partie du spectre n'a pu être indiquée sur la figure 1). Ceci confirme la fixation de l'hydrogène de OH (de SO^3H^2) par les *valences supplémentaires* de l'oxygène des éther-oxydes.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la tension de vapeur du soufre solide.*

Note ⁽¹⁾ de M. MAURICE TAILLADE, présentée par M. Charles Fabry.

La tension de vapeur du soufre solide a fait l'objet de plusieurs mesures qui ont donné des résultats très variés. Gruener ⁽²⁾, Ruff et Graf ⁽³⁾ et Brown et Muir ⁽⁴⁾ ont employé la méthode d'entraînement. Ils ont obtenu des résultats très supérieurs à ceux obtenus par Neuman ⁽⁵⁾ et Fouretier ⁽⁶⁾ par des méthodes de principes très différents. Pour une température de l'ordre de 50° les résultats varient presque du simple au décuple. Ceci pouvait conduire à mettre en doute le fait que la molécule de soufre, à la température ordinaire, soit S_8 comme l'a trouvé Neuman. En conséquence, nous avons repris ces mesures en employant la méthode d'entraînement modifiée conformément à une publication antérieure ⁽⁷⁾. Les auteurs, qui employaient cette méthode jusqu'ici, opéraient dans les conditions suivantes : 1° l'entraînement était fait par un courant gazeux passant très lentement à la pression atmosphérique sur un grand excès de soufre de façon à obtenir sûrement la saturation ; 2° le produit évaporé était transformé par oxydation en SO^2 ou en SO^3H^2 et dosé iodométriquement ou sous forme de sulfate de baryum. Il en résultait l'inconvénient suivant : la présence de faibles quantités d'impuretés volatiles (SO^2 , SH^2 , éventuellement variétés allotropiques plus volatiles que la forme stable) difficiles à éviter sûrement, même par une purification très soignée, se traduisait par des erreurs par excès qui pouvaient être considérables.

Nous pensons avoir éliminé ces causes d'erreurs dans le mode opératoire que nous avons utilisé ; nous avons donc repris ces déterminations en utilisant surtout la vapeur d'eau comme gaz d'entraînement. La vapeur d'eau pouvant être soupçonnée de ne pas être inerte vis-à-vis du soufre, nous avons fait, à titre de contrôle, quelques expériences en employant comme gaz d'entraînement

⁽⁶⁾ DESMAROUX, J. CHEDIN et R. DALMON, *ibid.*, 209, 1939, p. 455.

⁽¹⁾ Séance du 3 avril 1944.

⁽²⁾ *Journ. Am. Chem. Soc.*, 29, 1907, p. 1396.

⁽³⁾ *Ber. d. chem. Ges.*, 40, 1907, p. 4199 ; *Z. anorg. Chem.*, 58, 1908, pp. 209-212.

⁽⁴⁾ *Phys. Rev.*, 2^e série, 41, 1932, p. 111.

⁽⁵⁾ *Z. Phys. Chem.*, Abt. A, 171, 1934, p. 416.

⁽⁶⁾ *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 194.

⁽⁷⁾ *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 194.

de l'air, de l'hydrogène et du gaz carbonique. Dans tous les cas, le soufre évaporé était absorbé par des feuilles de cuivre, dont la pesée fournit une vérification des résultats des pesées des échantillons de soufre. Le contrôle de la saturation se faisait en plaçant l'un derrière l'autre, dans le courant gazeux, plusieurs échantillons de soufre que l'on pesait séparément.

L'allure des courbes d'évaporation, en fonction du temps, montre que la saturation est presque obtenue après passage du courant gazeux sur un échantillon, *a fortiori* après passage sur 5 échantillons qui ont été employés dans la plupart des essais. Il n'y a pas de différence appréciable entre les résultats obtenus avec les divers gaz d'entraînement employés, ce qui indique qu'ils sont tous sensiblement inertes vis-à-vis du soufre.

Les résultats suivants ont été obtenus avec le soufre orthorhombique (forme stable dans les conditions ordinaires), en admettant la forme S_8 pour la molécule de soufre :

| | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| Température en °C..... | 30,4 | 52,6 | 59,8 | 60,1 | 79,3 |
| Tension de vapeur en mm Hg $\times 10^6$. | 3,96 | 65,4 | 147 | 151 | 1110 |

Ces résultats se confondent pratiquement avec ceux de Fouretier, ce qui confirme la formule S_8 pour la vapeur de soufre. Il est remarquable toutefois que la pente de la courbe $\log p$ en fonction de $1/T$ soit la même que dans les résultats de Neuman, ce qui laisserait croire à une erreur systématique dans l'une des deux séries de mesures (peut-être une erreur dans l'évaluation de la surface des ouvertures d'évaporation de l'appareil de Neuman).

Les résultats obtenus peuvent se représenter par la formule

$$\log p = 11,984 - \frac{5,267}{T},$$

où p est la tension de vapeur en millimètres de mercure et T la température absolue.

Des essais tentés pour mesurer de la même façon la tension de vapeur du soufre triclinique (stable au-dessus de 93°) n'ont pas réussi jusqu'ici, le soufre triclinique se transformant en soufre orthorhombique au cours de la mesure.

Des mesures analogues effectuées sur de la fleur de soufre, sur du soufre chauffé au-dessus de son point de fusion et trempé, sur du soufre précipité de l'hyposulfite par action de l'acide chlorhydrique ont donné la même valeur pour la tension de vapeur aux erreurs d'expérience près.

Toutefois, dans le cas du soufre chauffé au-dessus de son point de fusion ou de la fleur de soufre, il reste un résidu blanc, très peu volatil, constitué par du soufre μ (soufre insoluble dans le sulfure de carbone). Ce résidu subit une légère perte de poids, qui semble due plutôt à une transformation en soufre λ (soufre cristallisé) qu'à une évaporation proprement dite. Il semble d'ailleurs que l'on ait là une méthode meilleure que l'extraction au sulfure de carbone pour la préparation de soufre μ exempt de soufre λ .

En résumé, la détermination de la tension de vapeur du soufre cristallisé orthorhombique par une méthode d'entraînement modifiée donne des résultats en bon accord avec ceux de Fouretier, ce qui confirme la formule S_8 pour la vapeur de soufre; le soufre μ (insoluble) ne possède pas une pression de vapeur mesurable par la méthode employée; enfin aucune variété allotropique, un peu stable à la température ordinaire et différente du soufre λ et du soufre μ , n'a pu être mise en évidence dans les divers échantillons de soufre étudiés.

ÉQUILIBRES CHIMIQUES. — *Influence des gaz inertes sur la dissociation du carbonate de calcium.* Note de MM. **LOUIS HACKSPILL**, **ROGER CAILLAT** et **M^{lle} ANDRÉE CHEUTIN**, présentée par M. Paul Lebeau.

Tous les carbonates sont décomposables par la chaleur à des températures très différentes. Il est rare que la réaction soit réversible.

La calcite cependant se dissocie en chaux et gaz carbonique, tandis que de la chaux peut fixer du gaz carbonique en donnant de la calcite nettement cristallisée.

Cette réaction a fait l'objet de nombreuses études depuis le remarquable Mémoire de Debray, qui date de 1886 ⁽¹⁾. On trouvera la bibliographie relative à ce sujet dans une Note de l'un de nous ⁽²⁾.

Le système est monovariant, puisque l'on se trouve en présence de deux constituants indépendants et de trois phases : une gazeuse, CO_2 , et deux solides, CO_3Ca et CaO .

On pouvait se demander si l'on obtiendrait les mêmes seuils de décomposition en absence de chaux, c'est-à-dire en chauffant le carbonate sous des pressions déterminées de gaz carbonique.

La courbe de dissociation du carbonate de cadmium a été obtenue de cette façon, c'est-à-dire en évitant l'action perturbatrice de l'oxyde CdO . Centnerszwer et Andrussow ⁽³⁾, auteurs de ce travail, admettent qu'ils ont ainsi mesuré des tensions de dissociation.

Nous avons appliqué leur méthode à la calcite.

Lorsque l'on chauffe progressivement cette substance en présence d'anhydride carbonique dans un appareil clos, communiquant avec un manomètre à mercure, la pression varie d'abord en fonction linéaire de la température. Au moment où le carbonate commence à se décomposer, la pression croît plus vite; la courbe présente un point anguleux très net : c'est le seuil de décomposition, correspondant à une pression et à une température déterminées. Les

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 64, 1867, p. 603.

⁽²⁾ HACKSPILL, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1261.

⁽³⁾ *Zeits. physik. Chem.*, III, 1924, p. 79.

points que nous avons ainsi déterminés viennent se placer, avec une exactitude convenable, sur la courbe de dissociation, obtenue par la méthode classique.

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| P.... | 63 | 66 | 76 | 127 | 158 | 195 | 241 | 280 | 370 | 408 | 430 | 471 | 588 | 691 |
| T ₁ | 753 | 752 | 758 | 784 | 790 | 816 | 822 | 830 | 848 | 854 | 860 | 868 | 870 | 886 |
| T ₂ | 745 | 748 | 756 | 784 | 796 | 810 | 823 | 833 | 850 | 856 | 860 | 866 | 878 | 892 |

P, pression en mm de Hg; T₁, température trouvée; T₂, température statique en degrés C.

Cette méthode présente l'avantage d'être beaucoup plus rapide que la méthode statique, surtout aux températures peu élevées, pour lesquelles l'équilibre ne s'établit que lentement.

Elle permet en outre d'envisager la dissociation sous un nouvel aspect. La quantité de chaux formée, lorsque la pression augmente brusquement de 1^{cm} de mercure, ce qui est plus que suffisant pour constater la discontinuité, est inférieure au milligramme. La décomposition a lieu en quelques secondes, tandis que l'établissement de l'équilibre demande parfois une centaine d'heures.

Peut-on, dans ces conditions, parler de réactions inverses, dont les vitesses s'équilibrent? Il semble que non. Tout se passe comme s'il y avait, pour chaque température, une pression interne de gaz carbonique dans le carbonate. Il se dégage du CO² du carbonate au moment où la pression extérieure de CO² devient plus faible que la pression interne.

Quelle sera alors l'action d'un gaz autre que CO²?

La même méthode nous a également permis de faire la série d'essais suivants:

Dans le même appareil que précédemment, on chauffe, dans les mêmes conditions, le carbonate de calcium en présence, cette fois, d'un gaz autre que CO². On détermine ainsi pour chaque pression P du gaz au-dessus du carbonate, une température *t* de début de décomposition. L'ensemble des résultats fournit une courbe $P = h(t)$, dont l'allure rappelle celle de la courbe de dissociation. Son abscisse à l'origine est 580°, température de début de décomposition du carbonate dans le vide. Nos essais ont porté sur l'hélium, l'argon, le krypton, l'azote et l'oxygène. Voici le tableau des valeurs correspondantes de P et *t* pour chaque gaz (P en mm de Hg, *t* en degrés C.):

| Hélium. | | Argon. | | Krypton. | | Azote. | | Oxygène. | |
|---------|-----|--------|-----|----------|-----|--------|-----|----------|-----|
| P. | t. | P. | t. | P. | t. | P. | t. | P. | t. |
| 66... | 646 | 63... | 635 | 44... | 640 | 56... | 630 | 116... | 680 |
| 183... | 693 | 120... | 670 | 117... | 670 | 150... | 700 | 212... | 710 |
| 266... | 700 | 152... | 680 | 251... | 710 | 223... | 720 | 358... | 720 |
| 430... | 730 | 225... | 715 | 381... | 730 | 434... | 738 | 493... | 740 |
| 600... | 738 | 333... | 730 | 529... | 735 | 580... | 755 | | |
| | | 556... | 760 | | | | | | |

La courbe $P = h(t)$ est la même pour tous les gaz étudiés, dont les propriétés physiques sont cependant très différentes. Le facteur agissant ici semble être uniquement la pression, qui retarde l'émission du gaz carbonique.

ÉQUILIBRES CHIMIQUES. — *Sur la formation des nitrates basiques de magnésium par voie aqueuse, à la température de 25°.* Note de M^{me} **LÉONE WALTER-LÉVY** et M^{lle} **MONIQUE HEUBERGER**.

L'existence de deux nitrates basiques susceptibles de se former par voie humide, à la température ordinaire, a été précédemment signalée ⁽¹⁾. Afin de définir ces deux sels, nous avons fait réagir de la magnésie sur des solutions de nitrate de magnésium de concentrations variables, pendant des temps variables, à la température de 25°. Les essais ont porté sur 2^g de magnésie anhydre et 100^{cm}³ de solution. La composition des phases solides a été déterminée par la méthode des restes. Après filtration, lavage à l'alcool et dessiccation, les résidus solides de la réaction ont été analysés et examinés aux rayons X.

Les résultats obtenus montrent qu'au bout de deux jours la magnésie a complètement réagi sur les solutions de nitrate; cependant, dans certains cas, l'équilibre n'est établi qu'au bout de plusieurs mois. Les résultats relatifs aux essais de durée égale à six mois sont groupés dans le tableau ci-après. Les phases solides sont alors les suivantes : de la magnésie hydratée $\text{Mg}(\text{OH})^2$, de spectre M, dans les solutions les plus diluées titrant de 0 à 2,75 mol/l de nitrate; un premier sel basique $(\text{NO}^3)^2\text{Mg}$, $3\text{Mg}(\text{OH})^2$, $8\text{H}^2\text{O}$, de spectre N_{IIb} , dans les solutions contenant de 2,75 à 3,3 mol/l; un deuxième sel basique $(\text{NO}^3)^2\text{Mg}$, $2\text{Mg}(\text{OH})^2$, $4\text{H}^2\text{O}$, de spectre N_{III} , dans les solutions les plus concentrées, en particulier dans la solution saturée (4,0 mol/l).

Le sel $(\text{NO}^3)^2\text{Mg}$, $3\text{Mg}(\text{OH})^2$, $8\text{H}^2\text{O}$ se présente sous une forme allotropique instable, de spectre N_{IIa} , viable pendant trois mois environ, avant de prendre la forme stable N_{IIb} .

Le composé instable $(\text{NO}^3)^2\text{Mg}$, $3\text{Mg}(\text{OH})^2$, $8\text{H}^2\text{O}$, de spectre N_{IIa} , apparaît également en premier lieu dans les solutions de concentration égale à 3,5 M et se transforme au bout d'un mois en $(\text{NO}^3)^2\text{Mg}$, $2\text{Mg}(\text{OH})^2$, $4\text{H}^2\text{O}$. Dans les solutions saturées, ce dernier sel se forme directement.

A l'état d'équilibre, les nitrates basiques de magnésium sont peu solubles dans leurs eaux-mères à 25° et leur communiquent une alcalinité faible. Ils sont décomposés par l'eau, mais ne sont pratiquement pas attaqués par l'alcool absolu. Les sels stables peuvent être séchés à l'air. Dans ces conditions, la variété instable, plus sensible aux fluctuations de l'état hygrométrique de l'air, se trouve le plus souvent partiellement déshydratée ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 846.

⁽²⁾ C. R. BURY et R. H. DAVIS, *Journal of the Chemical Society of London*, 135, II, 1932, p. 1009.

L'étude de la réaction de la magnésie anhydre sur les solutions de nitrate de magnésium, à la température de 25°, nous a donc permis de définir deux nitrates basiques, $(\text{NO}^3)^2\text{Mg}, 2\text{Mg}(\text{OH})^2, 4\text{H}^2\text{O}$ et $(\text{NO}^3)^2\text{Mg}, 3\text{Mg}(\text{OH})^2, 8\text{H}^2\text{O}$. Ce dernier se présente sous deux formes allotropiques.

Le composé $(\text{NO}^3)^2\text{Mg}, 2\text{Mg}(\text{OH})^2, 4\text{H}^2\text{O}$ peut être identifié à celui décrit par Didier ⁽³⁾, au degré d'hydratation près.

Le sel $(\text{NO}^3)^2\text{Mg}, 3\text{Mg}(\text{OH})^2, 8\text{H}^2\text{O}$ s'apparente aux composés analogues $\text{Cl}^2\text{Mg}, 3\text{Mg}(\text{OH})^2, 8\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Mg}, 3\text{Mg}(\text{OH})^2, 8\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁴⁾.

Examen des phases solides.

| Examen des solutions. | | | Composition chimique | | | |
|--|--|----------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| Titre en $(\text{NO}^3)^2\text{Mg}$ en mol/l. | Alcalinité des solutions en mol/l. de $\text{Mg}(\text{OH})^2$. | Spectre X. | après séchage à l'air. | | d'après la méthode des restes. | |
| | | | $(\text{NO}^3)^2$ Mg | H^2O Mg | $(\text{NO}^3)^2$ Mg | H^2O Mg |
| 0,0 | | M | | 0,990 | | |
| 0,5 | 0,0002 | M | 0,013 | 1,00 | | |
| 1 | 0,0005 | M | 0,006 | 1,05 | | |
| 1,5 | 0,0010 | M | 0,008 | 1,05 | 0,01 | 1,00 |
| 2,0 | 0,0025 | M | 0,010 | 1,05 | | |
| 2,5 | 0,006 | M | 0,010 | 1,04 | | |
| 2,75 | 0,008 | M + N_{Hb} | 0,166 | 2,06 | | |
| 2,83 | 0,009 | N_{Hb} | 0,250 | 2,59 | 0,250 | 2,75 |
| 3,00 | 0,011 | N_{Hb} | 0,254 | 2,71 | | |
| 3,25 | 0,010 | N_{Hb} | 0,251 | 2,70 | | |
| 3,5 | 0,010 | N_{III} | 0,330 | 2,01 | | |
| 4,0 (saturée) | 0,005 | N_{III} | 0,330 | 2,00 | 0,333 | 2,00 |

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photochimie de l'azanthracène- α et de son dérivé monochloré en 9. Dimères azanthracénique- α* . Note de M. **ANDRÉ ÉTIENNE**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'anthracène possède deux propriétés photochimiques bien définies, l'une, observée depuis longtemps (en 1867) par Fritzche, puis étudiée par de nombreux chercheurs, est sa dimérisation en *para*-anthracène; l'autre, découverte en 1935 par Ch. Dufraisse et M. Gérard ⁽¹⁾, est sa transformation en photooxyde sous l'influence de la lumière solaire. Ayant constaté les plus grandes analogies entre le mésodiphénylanthracène et son équivalent de la série azanthracénique, j'ai poursuivi la comparaison entre les termes les plus simples des deux séries.

⁽³⁾ DIDIER, *Comptes rendus*, **122**, 1896, p. 935.

⁽⁴⁾ M^{me} L. WALTER-LÉVY, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1857.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 428.

Le parallélisme ne se maintient pas, du moins en apparence, pour la photooxydation. Malgré de nombreux essais, je n'ai pas réussi à isoler le photooxyde (IV) de l'azanthracène- α (I) ni même à déceler sa formation. L'irradiation à la lumière solaire, dans des conditions analogues à celles où se forme le photooxyde d'anthracène, c'est-à-dire en solution très diluée dans le sulfure de carbone, n'aboutit qu'à la production d'azanthraquinone (III). Il n'est cependant pas exclu d'admettre ici, comme dans la photooxydation de l'azanthracène⁽²⁾, la formation transitoire du photooxyde (IV), se transformant en azanthrahydroquinone isomère (V), dont l'autoxydation facilitée par l'alcalinité (ici celle de la matière) aboutirait à l'azanthraquinone. Les causes d'instabilité du photooxyde peuvent être dues à la structure électronique spéciale de l'azanthracène, qui se différencie nettement de celle de l'anthracène si l'on se réfère aux indications fournies par les spectres d'absorption (fig. 1).

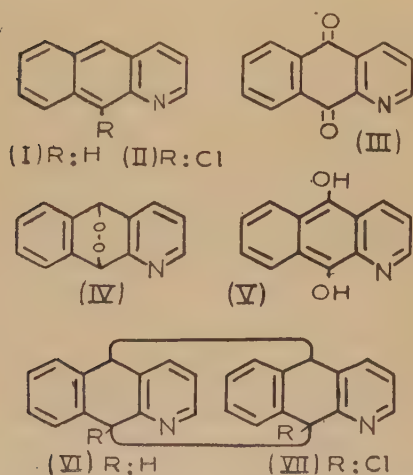


Fig. 1.



Fig. 2.

Spectres d'absorption comparés (figures de Hartley corrigées). Solutions à 0,25 par litre dans l'alcool. Fig. 1, anthracène (en haut), azanthracène- α (en bas). — Fig. 2, mésochloranthracène (en haut), méso (9)-chloroazanthracène- α (en bas).

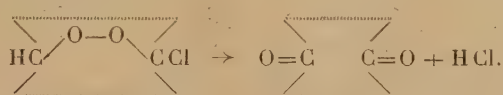
Cependant, on retrouve pour l'azanthracène l'autre propriété photochimique de l'anthracène, la photodimérisation. Si l'irradiation à la lumière solaire se fait sans air ou dans des solvants non photooxydants tels que l'alcool, le benzène, l'éther, l'acétone, on obtient au bout de quelques semaines, avec un rendement de 70 à 80 %, un corps bien cristallisé blanc, insoluble, que nous dénommons *para*-azanthracène- α et auquel nous attribuons la formule (VI). L'irradiation sans solvant ne produit aucun changement notable si ne n'est une

⁽²⁾ CH. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, 4, 1937, p. 2052; CH. DUFRAISSE et R. PRIOU, *ibid.*, 5^e série, 6, 1939, p. 1649.

légère résinification. La dimérisation se fait aussi bien en présence d'air que dans le vide, mais, dans le premier cas, on isole une petite quantité d'azanthraquinone. Le para-azanthracène est infusible, et ne régénère le monomère que par chauffage à 290°. Il est soluble dans les acides faibles en donnant des sels; cette solubilité a permis d'en déterminer le poids moléculaire.

L'azanthracène- α , F 118° (I), n'est cependant pas le dérivé de la série le plus facilement accessible. Pour le préparer on passe par l'intermédiaire du méso (9)-chloro-azanthracène- α (II), F 141°; celui-ci est déshalogéné par la poudre de zinc ou converti en quinone, que l'on réduit ensuite par un mélange de zinc et de chlorure de zinc.

Le méso (9)-chloro-azanthracène présente un spectre voisin de celui du chloranthracène et de l'anthracène, mais pas de celui de l'azanthracène (*fig. 2*). Irradié à la lumière solaire, il se comporte d'une manière analogue à l'azanthracène. En solution dans le sulfure de carbone, il fournit très rapidement l'azanthraquinone sans que l'on puisse déceler la présence d'un photooxyde. Il est possible qu'il y ait formation transitoire de celui-ci avec réarrangement en azanthraquinone suivant le schéma



D'autre part, la dimérisation s'obtient en solution comme celle de l'azanthracène- α , mais elle se fait aussi à l'état cristallisé. Le dimère, de formule (VII), est cristallisé, blanc et infusible; il régénère le monomère par chauffage à 220°. Il est insoluble dans les solvants neutres et soluble seulement dans les acides forts, ce qui indique une moins grande basicité que pour le dimère de l'azanthracène.

MINÉRALOGIE. — *Sur la composition minéralogique des boues bleues du Traict du Croisic (Loire-Inférieure)*. Note de M. **ANDRÉ RIVIÈRE**, présentée par M. Charles Mauguin.

La baie peu profonde connue sous le nom de *Traict du Croisic* est bordée de prés-salés ⁽¹⁾ à *Statice*, connus sous le nom de *schorres* et dont le sol est constitué par des boues bleues très cohérentes qui se prolongent avec une épaisseur de plusieurs mètres sous les marais salants entourant le Traict et s'étendant jusqu'au Pouliguen. Un échantillon, récolté par sondage, entre Saillers et Le Pouliguen, en 1936, et conservé depuis au laboratoire, s'était complètement décoloré, ce qui semble indiquer l'origine organique de sa teinte primitive. L'étude microscopique a montré une certaine proportion de grains de quartz,

(1) *Revue de Géographie physique et dynamique*, 5, 1936, p. 164.

dont les plus gros atteignent très exceptionnellement $0^{\text{mm}},120$ et un minéral phylliteux, surtout visible en suspension et à très fort grossissement, dont les paillettes transparentes et à allongement positif présentaient des dimensions de l'ordre de quelques μ . Après lévigation ménagée, conduite de manière à éliminer les particules de rayon équivalent à $2^{\mu},5$, les diagrammes de rayons X ont présenté la superposition des raies du quartz et de celles d'un minéral argileux qu'il était impossible de déterminer avec précision. L'argile fut alors dispersée et défloculée très soigneusement, puis soumise à une lévigation prolongée pendant plusieurs semaines. Au bout de ce temps, une certaine quantité de la suspension, qui ne s'était clarifiée que sur une faible épaisseur (de 1 à 2^{cm}), fut prélevée à la pipette, à quelque distance du fond du récipient et séchée à la température ordinaire. Elle donna un voile hyalin, transparent, légèrement jaunâtre, optiquement vide après pulvérisation, mais dont le spectre de rayons X présentait nettement les raies caractéristiques des minéraux du groupe beidellite-nontronite et, avec une très faible intensité, quelques raies permettant de conclure à la présence de traces d'argile du groupe kaolinique et peut-être d'argile micacée, ainsi que de quantités infinitésimales de quartz.

L'abondance du fer séparable par attaque chlorhydrique ainsi que l'allure du diagramme d'analyse thermique permettent de conclure à un caractère intermédiaire, mais probablement surtout nontronitique du minéral dominant, malgré la pureté du spectre pourtant obtenu avec la raie K du cuivre.

Ces résultats permettent de penser qu'en raison du développement et de l'homogénéité apparente des formations de schorres sur nos côtes occidentales, les argiles du groupe beidellite-nontronite jouent un rôle important dans les formations littorales. D'ailleurs la persistance pratiquement indéfinie du quartz dans les suspensions, semble indiquer que ce minéral peut exister dans les vases en particules excessivement fines, susceptibles d'être maintenues en suspension par agitation brownienne, c'est-à-dire, pratiquement, de dimensions colloïdales.

GÉOLOGIE. — *Sur la pénétration des formes tempérées dans le Nord du bassin aquitain pendant le Crétacé supérieur.* Note de M. **RENÉ ABRARD.**

On sait que, dans le Nord du bassin d'Aquitaine, la transgression crétacée date du Cénomanién supérieur et qu'on y observe une série continue s'étendant jusque vers la partie supérieure du Maestrichtien, les couches les plus élevées de Maestricht n'étant pas représentées.

Au cours de son histoire crétacée, cette région a constamment fait partie de la province méditerranéenne, caractérisée notamment par l'abondance des grands Foraminifères et des Rudistes. Les influences équatoriales se sont fait sentir vers le Nord par le passage à travers le détroit du Poitou de formes chaudes, qui se sont avancées plus ou moins loin dans le Sud-Ouest du bassin

de Paris (*Ostrea biauriculata*, *O. vultur*, *Caprotina striata*, au Cénomaniens; *Præradiolites Fleuriaui*, *Sauvagesia cornupastoris*, au Turonien; *Rhynchonella vespertilio*, *Sphærulites Coquandi*, *Hippurites sarthacensis*, au Santonien, pour citer les principales), où quelques-unes seulement ont pu se maintenir.

Il est hors de doute que, jusqu'à la fin du Santonien, les bassins de Paris et d'Aquitaine ont communiqué très facilement, mais ceci ne s'est pas traduit par un échange de faunes, puisque l'arrivée de formes méditerranéennes dans le premier n'a pas eu comme contre-partie celle d'espèces septentrionales dans le second; ainsi que l'a dit Ph. Glangeaud (*Thèse*, p. 31), les courants à travers le détroit étaient dirigés du Sud vers le Nord, du moins jusqu'au début de l'Aturien.

Le Campanien se distingue des étages précédents par la présence en Aquitaine de nombreux genres nordiques, très représentatifs de la province tempérée septentrionale : *Micraster*, *Ananchytes*, *Offaster*, *Ancistrocrania*, *Belemnitella* ⁽¹⁾. *Micraster Brongniarti*, notamment, espèce de la Craie de Meudon, et *Ananchytes ovatus* abondent vers la partie supérieure de l'étage; *Actinocamax quadratus*, forme tempérée septentrionale par excellence, est connue par deux ou trois individus des environs de Montmoreau et de Saint-Seurin-d'Uzet, cités par Arnaud.

Il y a donc au Campanien recul très net de la zone équatoriale, et ceci se vérifie par l'absence presque totale de Rudistes (quelques-uns seulement sont signalés à l'extrême-sommet de l'étage dans des couches peut-être déjà maestrichtiennes) et le faciès qui est dans les Charentes, celui qui rappelle le plus la Craie du bassin de Paris. Il s'agit de déterminer si l'empiètement de la zone tempérée vers le Sud s'est fait par la voie du détroit du Poitou ou d'une manière moins directe. En d'autres termes, la question est de rechercher à quel moment s'est définitivement fermé le détroit.

Ainsi que nous l'avons vu plus haut, cette fermeture est très probablement postérieure au Santonien, et J. Welsch, se basant sur des considérations différentes (faciès du Conacien, escarpements par lesquels se termine le Crétacé supérieur au SW du bassin de Paris et au NW de celui d'Aquitaine), était arrivé à des conclusions analogues ⁽²⁾.

Dans le bassin de Paris une régression très nette se produit dès le début de l'Aturien, et elle paraît très importante si l'on considère seulement l'extension actuelle des dépôts. Le Campanien, en effet, développé dans le centre du bassin (zone de la Craie blanche), s'étend peu vers le Sud-Ouest, et c'est avec doute qu'on peut attribuer à son extrême-base la craie à *Micraster regularis* de Blois et de Chaumont. Mais, l'épaisseur de l'argile à silex, indiquant la destruction d'une importante masse de Craie, il est permis de penser qu'il y a eu une large

(1) R. ABRARD, *A. F. A. S.*, Congrès de la Rochelle, 1928, pp. 635-637.

(2) *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1929, pp. 122-123 et 142-143.

dénudation, que le Campanien, tout au moins inférieur, atteignait le seuil du Poitou et qu'il y avait encore, contrairement aux idées généralement reçues, liaison directe avec le nord du bassin aquitainien et inversion des migrations, amenant des formes tempérées dans la région Sud.

Il est à noter que la destruction des assises campaniennes de Touraine aurait dû nécessairement se faire avant le Sannoisien, puisque des formations d'eau douce de cet âge, et peut-être même antérieures, reposent directement sur la Craie de Villedieu.

Le fait que, dans le Cotentin, la craie maestrichtienne à Baculites repose directement sur le Cénomanién n'est pas un argument décisif, mais milite en faveur de l'interprétation proposée.

Le Maestrichtien est marqué par une grande incursion de la province équatoriale vers le Nord, avec arrivée d'*Orbitoïdes* et de Rudistes à Maestricht, mais *Belemnitella mucronata*, espèce septentrionale, a été trouvée en plusieurs points des Charentes (³). A ce moment, le bassin de Paris était émergé, et les échanges de faunes n'ont pu se faire qu'en contournant le Massif armoricain; le lambeau du Cotentin, où *B. mucronata* est associée à *Pachydiscus colligatus* comme en certains points de l'Aquitaine, est un jalon sur cette voie.

L'exondation du bassin de Paris dès le début du Maestrichtien paraît pouvoir être tenue pour certaine, bien que la Craie de Meudon n'accuse encore, par sa faune, aucune tendance à une diminution de profondeur de la mer.

L'histoire des échanges de faunes entre les deux bassins, pendant le Crétacé, comporterait donc quatre phases : 1° Cénomanién inférieur : arrivée d'*Orbitolina concava* dans le bassin de Paris par le tour du Massif armoricain, la transgression n'ayant pas encore atteint le nord du bassin aquitainien; 2° du Cénomanién supérieur au Santonien inclus : pénétration directe par le détroit du Poitou, de formes méditerranéennes dans le bassin de Paris; 3° Campanien : pénétration directe par la voie précédente, de formes septentrionales dans l'Aquitaine; 4° Maestrichtien : échange de faunes par le tour du Massif armoricain, avec jalon au Cotentin comme au Cénomanién.

GÉOLOGIE. — *Sur la structure de la zone méridionale du massif granitique de la Margeride.* Note de M. PIERRE LAPADU-MARGUES, présentée par M. Charles Jacob.

La région étudiée correspond au pays géographique du Randon, au Nord de la haute vallée du Lot près de Mende. Le centre de cet ensemble se place à Rieutort-de-Randon, sur le plateau granitique, à 18^{km} au Nord de Mende sur la route N. 107.

Au point de vue géologique, on se trouve là sur le bord méridional de la

(³) *C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, 1943, pp. 157-159.

Margeride, gros ensemble granitique qui s'étend largement sur les zones définies par les feuilles géologiques détaillées de Saint-Flour et de Mende, et sur la partie occidentale de celle de Largentière.

Au point de vue pétrographique, ce granit a une structure largement cristallisée. Le quartz, xénomorphe, est normalement répandu; la biotite, très fraîche, se présente en belles lames à zircons pléochroïques. Il n'y a pas de muscovite. Les feldspaths sont de deux types différents. Il y a, d'une part des plagioclases, assez abondants, avec des dimensions moyennes de même ordre que celles de cristaux des autres éléments: ces plagioclases sont du type albite-oligoclase, donc encore très alcalins et acides; d'autre part de très larges cristaux de microline, très bien maclés, ont des dimensions pouvant atteindre plusieurs centimètres. Ce sont ceux-ci qui donnent au granite de la Margeride son aspect macroscopique porphyroïde en *dent de cheval*, très caractéristique et bien connu.

A côté de ce granite, on observe des amas, ou mieux de larges traînées de roches beaucoup plus acides, qui vont de la structure largement cristallisée et homogène à une structure typiquement microgrenue. En plaque mince, le type grenu franc, de beaucoup le plus répandu, est granulitique. On y voit du quartz très abondant, de la muscovite très fraîche, quelques biotites en général rares et toujours chloritisées, enfin des plagioclases du type albite; il n'y a pas d'orthose visible. Cette granulite présente ainsi un faciès pétrographique beaucoup plus acide et alcalin (sodique) que le granite. Les types microgrenus, auxquels par place elle passe, présentent avec une structure différente les mêmes éléments. Elle est d'ailleurs intrusive dans le granite et par conséquent postérieure au point de vue mise en place.

Le granite de la Margeride est maintenant considéré comme post-tectonique par rapport à la première phase de plissement du cristallin de la région, datée comme antéstéphanienne. Il recoupe en effet de façon indépendante les structures de cette tectonique, aussi bien sur son bord nord ⁽¹⁾ que sur son bord sud (P. Lapadu-Hargues, *Bull. Soc. Géol. France*, 44, 1943). Mais il a été lui-même l'objet de contre-coups orogéniques dus à des mouvements postérieurs à sa mise en place. Ce sont eux que nous allons maintenant définir brièvement.

La granulite qui accompagne le granite se trouve localisée selon de longues traînées qui jalonnent deux directions, l'une à peu près méridienne, l'autre orientée SSE-NNW. Tout, aussi bien la structure que la localisation de cette granulite, tend à montrer qu'il s'agit d'une recimentation par celle-ci de longs accidents cassants ayant affecté le bloc de la Margeride. Elle se montre ainsi vraisemblablement syntectonique par rapport à une deuxième phase tectonique hercynienne, postérieure à la mise en place du massif de la Margeride et de

(1) A. DEMAY, *Mémoire. Service Carte géologique France*, 1942.

style différent : la phase primitive est de type relativement souple, la phase ultérieure est au contraire rigide et cassante.

L'âge de cette deuxième phase est difficile à préciser exactement, au moins dans la région assez restreinte étudiée ici. Elle est sûrement antérhétienne, ce qui est évident par tout ce que l'on sait par ailleurs, car des lambeaux de grès et arkoses infraliasiques viennent par place recouvrir l'ensemble granitique et granulitique. Il semble que l'on pourrait la rattacher à la phase post-stéphannienne dont on connaît par ailleurs un certain nombre d'exemples dans la région ⁽²⁾.

Il faut ajouter que, au cours des temps secondaire et tertiaire, l'ensemble de la Margeride a joué. On y retrouve en effet un système de failles d'âge beaucoup plus récent, recoupant le granite et jalonnées par une série de filons à *quartz corné*, d'ailleurs fréquemment minéralisé. Ce réseau, résultant vraisemblablement du contre-coup des phases orogéniques pyrénéennes et alpines sur le Massif Central français, s'est installé dans l'ensemble sur l'ancien réseau de la phase cassante hercynienne, et c'est le long des alignements granulitiques que l'on retrouve les filons de quartz qui marquent les failles récentes, comme si ces zones de cicatrisations s'étaient montrées moins résistantes que les blocs granitiques qu'elles découpaient.

PALÉONTOLOGIE. — *La faune carcinologique des Couches à Poissons du Crétacé supérieur du Liban*. Note de M. **JEAN ROGER**, présentée par M. Charles Jacob.

J'ai montré ⁽¹⁾ l'intérêt de la faune de Céphalopodes des Calcaires à Poissons du Cénomanien (Hakel, Maifouk, Hadjoula) et du Sénonien (Sahel-Alma), qui affleurent dans les massifs côtiers au Nord de Beyrouth. La faune de Crustacés de ces quatre localités présente, elle aussi, une grande importance, non seulement par l'abondance des espèces, puisqu'il y en a une trentaine représentées pour certaines par un grand nombre d'individus, mais également par les données qu'elle apporte au sujet de l'évolution des Crustacés et par les renseignements qu'elle fournit sur la paléobiologie du milieu. J'envisagerai successivement ces deux aspects.

Les Crustacés les plus abondamment représentés, surtout quant au nombre des espèces, sont les *Malacostraca* et, parmi eux, les *Decapoda* sont les plus divers et les plus riches en individus. Il convient de noter immédiatement l'abondance des *Natantia* avec *Penacus libanensis* Brocchi, *P. septempinatus* Dames, *P. smithwoodwardi* v. Strælen, *P. n. sp.* ⁽²⁾, *Benthesicymus* ? n. sp.,

⁽²⁾ P. LAPADU-HARGUES, *Étude sur le Bassin houiller de Prades*, Paris, 1939.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 218, 1944, pp. 289-290.

⁽²⁾ Ces espèces seront dénommées lorsqu'elles seront figurées.

Drobna n. sp., *I. Drobna* n. sp. II, *Æger* n. sp., *Hoplophorus* n. sp., *Notostomus* n. sp. Dans le Crétacé mondial, on connaît tout au plus 4 ou 5 espèces de *Natantia*, représentées en général par des restes très imparfaits. Outre sa diversité, la faune libanaise est remarquable par son originalité; alors que seuls les genres *Penæus*, et peut-être *Hoplophorus*, se trouvent également dans le Crétacé supérieur de Sendenhorst (Westphalie). Cette originalité tient à la coexistence de deux catégories d'éléments: les uns offrant des ressemblances surprenantes avec des espèces du Portlandien de Solnhofen (*Drobna*, *Æger*), les autres au contraire se rapprochent de genres actuels (*Hoplophorus*, *Notostomus*, *Benthescymus*). Dans cette dernière catégorie, on peut encore placer *Penæus*. Les *Reptantia* offrent le même contraste. Des espèces comme *Eryoneicus sahel-almæ* J. Roger (³), *Ibacus præcursor* Dames, *Ranina cretacea* Dames, *Geryon* n. sp., se rapprochent incontestablement de genres actuels. Les trois espèces de *Pseudastacus* (*hakelensis* Fraas, *minor* Fraas, n. sp.) ne sont pas sans analogies avec des formes du Jurassique supérieur, bien que leurs affinités soient difficiles à préciser.

L'existence de quatre espèces au moins de *Stomatopoda* est à retenir, car les fossiles de cet ordre ne sont connus que de façon sporadique depuis le Dinantien d'Amérique du Nord. On trouve au Liban au moins deux espèces de Stomatopodes adultes: *Pseudosculda lævis* Schlüter et *Sculda syriaca* Dames. Ce dernier genre est représenté à Solnhofen. Existente en outre deux espèces de larves: l'une, décrite par v. Strælen (⁴), forme des essaims abondants sur les plaques de calcaire de Hahel et n'a pas été nommée; l'autre est le *Pseuderichthus cretaceus* Dames de Sahel-Alma, qui offre de curieuses ressemblances avec certaines larves *Erichthus* actuelles.

Aux *Mysidacea* je rattacherai une espèce nouvelle de Sahel-Alma, montrant des ressemblances avec le genre *Eucopia* actuel et comblant ainsi une lacune dans l'histoire paléontologique de cet ordre.

Dans la sous-classe des *Cirripedia*, seul est à retenir *Loriculina nætlingi*, qui s'intercale dans une série allant de *Turrilepas* du Primaire à *Pollicipes* actuel.

Particulièrement intéressants sont les représentants de la sous-classe des *Branchiopoda*, en abondance à Sahel-Alma. J'y placerai *Protozoë hilgendorfi* Dames et *Protozoë* n. sp., qui jusqu'ici étaient considérés comme larves de Stomatopodes, voisins de *Pseuderichthus*. Il s'agit probablement d'un cas de convergence. Le genre *Protozoë* constitue, parmi les Branchiopodes, un rameau tout à fait aberrant, marin, alors que la presque totalité du groupe est actuellement d'eau douce. Enfin une dernière espèce de Branchiopode est représentée par des restes incomplets et serait plus proche des *Triopsidæ* (*Apus*) actuels.

Au point de vue évolutif, il y a lieu de retenir, dans les énumérations précé-

(³) *Bull. Mus.*, 2^e série, 16, n° 3, 1944, pp. 191-194.

(⁴) *Palaeobiologica*, 6, II, 1938, pp. 394-400, pl. XXIV.

dentes, la coexistence de formes *modernes*, de formes *antiques* et de formes *indifférentes*. Parmi ces dernières, il convient de placer celles qui, comme les Branchiopodes, n'ont d'équivalents dans aucun gisement. A ajouter aussi que les quatre gisements libanais n'ont que peu de ressemblance entre eux : seul le genre *Penæus* est commun; mais, quoique avec des espèces différentes, ils montrent tous la même association des trois catégories de formes antiques, modernes et indifférentes. Cependant Hakel, Maifouk et Hadjoula ont une faune plus archaïque que Sahel-Alma; ainsi se trouvent confirmées les attributions stratigraphiques admises.

La diversité des faunes d'un gisement à l'autre laisserait supposer une égale diversité des caractéristiques du milieu. Les ressemblances avec Solnhofen pourraient être interprétées comme le fait de conditions identiques. Le problème paléobiologique est posé. A des formes bathypélagiques, *Hoplophorus*, *Noto-stomus*, *Geryon*, *Eucopia*, se trouvent associées des formes planctoniques; *Eryoneicus*, larves de Stomatopodes diverses, Branchiopodes, et des formes benthiques; *Sculda*, *Pseudosculda*, *Ibacus*. Là encore nous avons des caractères mixtes, mais, aussi bien par le nombre des espèces que par celui des individus, ce sont les planctoniques et les bathypélagiques qui l'emportent de loin. La même caractéristique se retrouve dans les quatre gisements, quoique avec des espèces différentes. Malgré les divergences apparentes, il semble donc que les Couches à Poissons du Crétacé supérieur du Liban correspondent à un milieu très calme de haute mer, par fond de plusieurs centaines de mètres. L'ensemble de la faune et l'étude pétrographique de la roche confirment cette conception. Les gisements de Solnhofen par contre correspondent à une série de lagunes en bordure de récifs, où les organismes venant soit de la terre ferme, soit du large, s'accumulaient en grand nombre. Les seules ressemblances avec le Crétacé supérieur du Liban tiennent au calme du milieu et à l'état de boue impalpable du sédiment qui se déposait sur le fond.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'existence, dans les graines de Colza et d'autres Crucifères à huile, de combinaisons organiques sulfurées volatiles directement solubles dans l'éther.* Note de M. ÉMILE ANDRÉ et M^{me} MADELEINE KOGANE-CHARLES, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons montré ⁽¹⁾ qu'il existe dans les graines de Colza une essence à odeur de Chou; cette essence est préformée, les solvants organiques volatils l'entraînent en dissolution en même temps que l'huile fixe; la plus grande partie disparaît pendant la distillation du dissolvant lors de la récupération de l'huile.

Nous avons été amenés à cette conclusion en constatant que, si l'on dose le

(¹) *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 327; 217, 1943, p. 301.

soufre, 1° dans les graines, 2° dans le résidu déshuilé (tourteau) et 3° dans l'huile, on constate que la somme en soufre, retrouvé dans l'huile et dans le tourteau, met en évidence une perte appréciable par rapport au soufre total des graines.

L'étude de nouvelles graines de Colza appartenant à des variétés différentes et celle de diverses autres graines de crucifères (navette et cameline) nous a montré que le même fait se reproduit, mais à un degré variable. Nos recherches ont porté : 1° sur deux variétés de Colza, Colza ordinaire récolté en Vendée, teneur en huile 39,4 % et Colza Mecklembourg récolté en Orléanais, variété qui s'est révélée extraordinairement riche en huile (48,1 %); 2° sur un échantillon de graines de Navette d'hiver récoltées en Touraine et contenant 44,7 % d'huile; 3° sur un échantillon de graines de Cameline en provenance du Loir-et-Cher et dont la teneur en huile était de 35 %; 4° enfin nous avons voulu vérifier si les graines de Moutarde noire ne contiendraient pas, elles aussi, une petite quantité d'essence sulfurée directement soluble dans l'éther, mais cette hypothèse nous paraissait peu probable.

Toutes les huiles ont été extraites par l'éther sulfurique, le dissolvant chassé par distillation sous la pression ordinaire au début et sous pression réduite en fin d'opération.

Les dosages de soufre ont été effectués comme nous l'avons indiqué antérieurement par la méthode de Eschka et Rothe, modifiée par l'un de nous (2).

Voici réunis sous forme de tableau les résultats que nous avons obtenus :

| Nature et origine des graines. | Teneur en huile fixe %. | Soufre total contenu dans 100s de graines. | Soufre retrouvé dans | | Soufre volatil perdu pendant la distillation du dissolvant. | Proportion % de soufre perdu rapportée au soufre total de 100s de graines. |
|--------------------------------------|----------------------------------|--|---|---|--|---|
| | | | le résidu déshuilé de 100s de graines. | l'huile extraite de 100s de graines. | | |
| Colza ordinaire (Vendée). | 39,4 | 1,123 | 0,963 | 0,027 | 0,1326 | 11,84 |
| | | | Total 0,990 | | | |
| Colza Mecklembourg (Orléanais). | 48,1 | 0,822 | 0,744 | 0,048 | 0,028 | 3,41 |
| | | | 0,792 | | | |
| Navette d'hiver (Indre-et-Loire). | 44,7 | 0,877 | 0,831 | 0,038 | 0,008 | 0,901 |
| | | | 0,869 | | | |
| Cameline (Loir-et-Cher). | 35,0 | 0,9316 | 0,840 | 0,016 | 0,075 | 8,05 |
| | | | 0,856 | | | |
| Moutarde noire (Italie). | 35,1 | 1,479 | 1,384 | 0,053 | 0,042 | 2,8 |
| | | | 1,437 | | | |

L'examen des données numériques ci-dessus, donne lieu aux remarques suivantes :

(2) *Bull. Soc. Chim. France*, 5^e série, 5, 1938, p. 1223.

Graines de Colza. — Une différence très marquée existe entre les deux variétés examinées. Alors que, pour les graines de Colza ordinaire de Vendée, dont la teneur en soufre total est élevée, la perte sous forme d'essence très volatile à odeur de Chou est grande (près de 12 %), au contraire pour les graines de Colza Mecklembourg de l'Orléanais, dont la teneur en soufre total est moindre, nous n'avons constaté, toutes conditions restant les mêmes, qu'une perte de soufre très faible. Ajoutons que l'huile fixe retirée de cette variété de graines ne possédait pas l'odeur désagréable de Chou; comme la teneur en huile est très élevée (48 %), on arrive à cette conclusion que cette variété est une variété de choix dont il conviendrait de propager la culture.

Graines de Navette. — Il est bien connu que l'huile de Navette ne possède que très faiblement le goût et l'odeur désagréables de l'huile de Colza. Nos populations de l'Est (Bourgogne, Franche-Comté) et du Plateau Central, la consomment volontiers telle qu'elle s'écoule des presses, sans raffinage préalable. Nos expériences montrent qu'elle ne contient que fort peu d'essence sulfurée directement soluble.

Graine de Cameline. — L'huile qu'on en retire a la réputation méritée d'avoir une odeur repoussante qui la rend inconsommable. Nous avons constaté qu'elle contient une essence sulfurée très volatile passant directement en solution dans l'éther et nous pouvons affirmer que des mercaptans de bas poids moléculaires existent dans cette essence.

Graine de Moutarde noire. — Cette graine ne paraît contenir que très peu d'essence à odeur de Chou, si elle en contient. Sa teneur élevée en soufre total est liée surtout à sa richesse en *sinigroside*, glucoside dont le dédoublement fermentaire fournit de l'allylsénevol et du sulfate acide de potassium.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *La corynanthéidine, nouvel alcaloïde cristallisé isolé des écorces de Pseudocinchona africana* Aug. Chev. Note de MM. MAURICE-MARIE JANOT et ROBERT GOUTAREL, présentée par M. Paul Lebeau.

On a retiré jusqu'ici des écorces de *Pseudocinchona africana* Aug. Chev., Rubiacée de la Côte d'Ivoire, la corynanthine [Em. Perrot ⁽¹⁾, E. Fourneau ⁽²⁾], la corynanthéine cristallisée [M.-M. Janot et R. Goutarel ⁽³⁾] et un mélange d'alcaloïdes amorphes dont nous poursuivons l'étude depuis plusieurs années; c'est de ce mélange que nous venons d'isoler un nouvel alcaloïde cristallisé que nous proposons de nommer *corynanthéidine*.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 148, 1909, pp. 1465-1467.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 148, 1909, pp. 1770-1772.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 206, 1938, pp. 1183-1185; *Bull. Soc. Chim*, 5^e série, 8, 1941, pp. 625-627.

La *corynanthéidine* cristallisée répond à la formule $C^{22}H^{28}O^3N^2$, $CH^3-CO-CH^3$, c'est-à-dire qu'elle retient une molécule d'acétone, seul solvant duquel il a été possible de l'obtenir cristallisée.

Analyse. — Trouvé, C % 70,32; 70,27; 70,76; 71,56; 71,40. H % 8,35; 8,26; 8,14; 8,26; 8,03. N % 6,58; 6,37; 6,60. $CH^3-CO-CH^3$ % 13,62.

Calculé pour $C^{22}H^{28}O^3N^2$, $CH^3-CO-CH^3$, C % 70,39. H % 8,03. N % 6,56. $CH^3-CO-CH^3$ % 13,61.

Analyse du produit desséché à poids constant. — Trouvé, C % 71,38; 71,11. H % 7,96; 7,90. N % 7,51; 7,48.

Calculé pour $C^{22}H^{28}O^3N^2$, C % 71,69. H % 7,66. N % 7,60.

L'analyse montre que la *corynanthéidine* répond à la même formule brute que la *corynanthéine* cristallisée; comme elle, d'ailleurs, elle renferme deux groupements OCH^3 (trouvé 1,98-2,02).

Préparation. — Au cours de l'extraction, on sépare d'abord la *corynanthine* par cristallisation de la solution benzénique. Ce solvant étant éliminé, le résidu sirupeux noirâtre est repris par l'eau acidulée par l'acide formique (2 %) au bain-marie jusqu'à cessation de précipité par alcalinisation. Les solutions acides sont déplacées par l'ammoniaque et ce précipité obtenu, formant les *bases primitives*, est dissous dans l'alcool éthylique. On ajoute alors de l'acide tartrique droit en quantité calculée, le *d-tartrate de corynanthéine cristallisée précipite*; il est séparé.

Les eaux-mères tartriques concentrées sont déplacées par l'ammoniaque, on obtient les *bases secondaires* amorphes. Celles-ci sont dissoutes dans l'alcool éthylique à l'ébullition. Après filtration à chaud, on ajoute de l'acide picrique. Très rapidement, le *picrate de corynanthéidine* s'insolubilise. On le recueille, puis on le décompose en suspension méthylique par la potasse N en solution méthylique. On filtre pour éliminer le picrate de potassium. Les solutions méthyliques, après dilution, sont épuisées par l'éther. Les solutions étherées, lavées, partiellement décolorées, sont agitées avec de l'eau acidulée par l'acide formique et enfin la fraction acide est déplacée par l'ammoniaque. La *corynanthéidine* précipite. Après dessiccation à l'obscurité, à une température de 45°, la *corynanthéidine* cristallisée est obtenue de l'acétone.

Propriétés physiques. — Cristaux prismatiques, incolores, fusibles à 117° (bloc Maquenne), $[\alpha]_D^{25} - 142^\circ$ (méthanol, 1 %).

La molécule d'acétone peut être éliminée dans le vide à 78° et le produit obtenu possède alors un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D^{25} - 165^\circ$ (méthanol, 1 %). La *corynanthéidine* est très soluble dans les alcools méthylique et éthylique, l'éther, le chloroforme, le benzène, la pyridine, l'acide acétique; soluble dans l'acétone, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

Chlorhydrate, $C^{22}H^{28}O^3N^2$, ClH , $2OH^2$. — Il cristallise dans l'eau faiblement chlorhydrique en aiguilles prismatiques incolores, fusibles à 213°; $[\alpha]_D^{25} - 128^\circ$ (méthanol, 1 %), soluble dans le chloroforme, duquel il cristallise en fines aiguilles feutrées, sa solution aqueuse précipite par l'acide sulfurique (ces deux derniers caractères sont communs avec le chlorhydrate de *corynanthéine*), soluble dans l'acétone (ce qui le distingue du chlorhydrate de *corynanthéine*), plus soluble dans l'eau que le chlorhydrate de *corynanthéine* cristallisée.

Picrate, $C^{22}H^{28}O^3N^2$, $C^6H^2(NO^2)^3OH$. — Il cristallise, en fines aiguilles jaunes orangées, de l'alcool méthylique, dans lequel il est insoluble, même à l'ébullition (il en est de même pour l'éthanol), soluble dans l'acétone, $F\ 252^\circ$, $[\alpha]_D^{25} - 152^\circ$ (acétone, 1 %).

Styphnate, $C^{22}H^{28}O^3N^2$, $C^3H(NO^2)^3(OH)^2$. — Aiguilles orangées fusibles à 246° , $[\alpha]_D^{25} - 138^{\circ}$ (acétone 1 %), solubles dans l'acétone, insolubles dans l'alcool.

Le tableau suivant résume les propriétés les plus caractéristiques des trois alcaloïdes (sans mentionner les chlorhydrates et sulfates).

| | Acides | | | | |
|--|--------------------------|---------------------------------|--|--|--|
| | Méthanol, solution %. | <i>L</i> -tartrique(*). 1,5. | <i>D</i> -tartrique. 1,5. | picrique. 2,3. | styphnique. 2,5. |
| <i>Corynanthine</i> $C^{21}H^{26}O^3N^2$ $[\alpha]_D - 125^{\circ}$ (alcool absolu) F 242° | 3,5 | { précipité cristallisé } | o | o | { cristaux après plusieurs jours, solubles à chaud } |
| <i>Corynanthéine</i> (**) cristallisée dans l'alcool absolu, $C^{22}H^{28}O^3N^2$ $[\alpha]_D + 30^{\circ}$ (méthanol) F $170-171^{\circ}$ | 3,6 | o | { cristaux de suite, insolubles à chaud } | { cristaux après plusieurs jours, solubles à chaud } | o |
| <i>Corynanthéidine</i> $C^{22}H^{28}O^3N^2$, $CH^3-CO-CH^3$ $[\alpha]_D - 142^{\circ}$ (méthanol) F 117° | 4,3 | o | o | { cristaux de suite, insolubles à chaud } | { cristaux de suite insolubles à chaud } |

(*) Toutes les solutions sont faites dans le méthanol et l'on opère sur 1 cm³ de chaque solution.

(**) La base cristallisée dans l'alcool dilué à $[\alpha]_D + 28^{\circ}, 8$, F 115° .

Conclusions. — Du mélange des alcaloïdes *amorphes*, extrait des écorces de *Pseudocinchona africana* Aug. Chev., en plus de la *corynanthéine cristallisée*,^{*} un deuxième alcaloïde a été retiré, la *corynanthéidine*, F 117° , $[\alpha]_D^{25} - 142^{\circ}$ (méthanol, 1 %), qui cristallise avec une molécule d'acétone. Elle a pour formule $C^{22}H^{28}O^3N^2$, $CH^3-CO-CH^3$ et se présente comme un isomère de la *corynanthéine cristallisée*, comme le montrent la superposition de leur spectre d'absorption dans l'ultraviolet (¹) et l'identité de leur formule brute.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La pourriture visqueuse de la Betterave gelée; présence d'une fructosane.* Note (¹) de M. HENRI BELVAL, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Toute betterave tuée par le froid est lors du dégel le siège d'importantes modifications : elle brunit, laisse exsuder, surtout aux endroits blessés, des gouttelettes de liquide hyalin, épais, filant, est envahie par toutes sortes de microorganismes et ne forme bientôt plus qu'une masse visqueuse et collante.

(¹) R. GOUTAREL et A. BERTON, *Comptes rendus*, **217**, 1943, pp. 71-72.

(¹) Séance du 15 mai 1944.

C'est la pourriture visqueuse, dite encore fermentation visqueuse ou mucilagineuse.

En 1929, Colin et Simonet ⁽²⁾ en étudiaient une première forme et retiraient des souches ainsi pourries un glucide, produit aux dépens du saccharose sous l'action d'un *Coccus*, la dextrane. C'est ce glucide, de pouvoir rotatoire égal à $+200^\circ$, très difficilement hydrolysable par les acides dilués bouillants, résistant à toutes les diastases connues, qu'ils rendaient responsable de la viscosité des jus. C'est cette même dextrane qui apparaît sur les Cannes à sucre parasitées par le Pou blanc, *Pseudococcus sacchari* ⁽³⁾, et qui, à un plus haut degré de condensation, forme les zooglées du *Leuconostoc mezenoides* ou frai de Grenouille ⁽⁴⁾.

Outre cette forme de fermentation visqueuse à évolution dextrogyre, il en est une autre à évolution lévogyre : il arrive en effet que les gouttelettes hyalines, qui exsudent des racines gelées, ne renferment pas trace de dextrane, mais se montrent par contre abondamment pourvues en glucide lévogyre.

Dix jours après le coup de froid, ces gouttelettes présentent, pour 100^g, la composition suivante, moyenne de plusieurs analyses : eau 67,8; cendres 0,5; sucres 31,6. Ceux-ci comprennent des sucres réducteurs 10,8; du saccharose 1,9; et un glucide hydrolysable, non tributaire de la sucrase 18,9. Ces proportions sont d'ailleurs très variables, la teneur en sucres réducteurs croissant de jour en jour aux dépens des autres constituants. Mais il n'est pas douteux que le glucide hydrolysable soit *lévogyre* : lui présent, les rotations sont voisines de zéro, voire négatives; est-il éliminé du milieu, elles deviennent nettement positives et les pouvoirs rotatoires se relèvent jusqu'à $+30^\circ$ environ.

On arrive à la même conclusion si, au lieu des gouttelettes, on traite le jus visqueux obtenu par pression de la pulpe râpée. On peut également épuiser cette pulpe par l'alcool fort : on dissout de la sorte le mélange de sucres réducteurs et de saccharose dont le pouvoir rotatoire est compris entre $+30^\circ$ et $+40^\circ$ selon les échantillons; le résidu repris par l'eau froide, pour ne pas entraîner de matières pectiques, abandonne alors la substance visqueuse lévogyre. D'un lot de trois Betteraves partiellement déshydratées on a extrait, par ce procédé, 61^g,25 de sucres réducteurs, 21^g,75 de saccharose et 32^g de glucide lévogyre.

Préparé à l'état de pureté, en passant par le complexe barytique insoluble, il se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, peu hygroscopique, insoluble ou presque dans l'alcool fort, facilement soluble dans l'eau en donnant des liqueurs qui sont loin de se montrer aussi opalescentes et visqueuses que les

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 943; *Bull. Chim. Suc. Dist.*, 46, 1929, p. 505.

⁽³⁾ COLIN et BELVAL, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1010.

⁽⁴⁾ COLIN et BELVAL, *ibid.*, 210, 1940, p. 517.

jus primitifs de même concentration; preuve que le traitement barytique n'est pas sans altérer quelque peu le produit, sans doute par dépolymérisation; la chimie des sucres fourmille de cas analogues.

Le pouvoir rotatoire est voisin de -46° . Contrairement à la dextrane, le glucide en question est aussi facilement hydrolysé que le saccharose par les acides dilués; il se transforme alors en fructose exclusivement, le pouvoir rotatoire des produits d'hydrolyse étant égal à -89° à 15° . La sucrase est sans action, mais non les autolysats de levure, ni les poudres mycéliennes de diverses moisissures, *Sterigmatocystis nigra* par exemple, ce qui explique l'évolution que subit avec le temps le mélange glucidique.

De toute évidence le produit retiré des Betteraves gelées est une fructosane, analogue à l'inuline des Composées, à la graminine, à la triticine etc., des Graminées.

On est donc en présence d'un type particulier de fermentation visqueuse dont l'agent responsable, non encore isolé, ne saurait être identique à celui qui provoque la formation de dextrane.

C'est cette substance *lévogyre* et *insensible à l'action de la sucrase* que Saillard ⁽⁴⁾ avait entrevue dès 1915 et que Votocek ⁽⁵⁾ en 1921 désignait déjà, sans toutefois l'avoir isolée, sous le nom de *fructosane* ou *lévulane*. C'est elle que recherchaient Colin et Simonet quand ils trouvèrent la dextrane.

Cette forme de pourriture affecte aussi bien le Topinambour, réputé pourtant pour sa résistance au froid : après une nuit à -10° , des tubercules complètement évolués, donc à jus présentant une rotation positive, ne tardent pas à devenir visqueux tandis que le jus se révèle fortement lévogyre. Bien entendu le froid n'est pour rien dans ces modifications des glucides; il ne fait que tuer les tissus et favoriser, par les multiples blessures qu'il occasionne, l'invasion des microorganismes responsables. Quels sont-ils? Est-ce la même fructosane qui est élaborée partout et toujours? Des recherches en cours permettront sans doute de répondre à ces questions.

Il va de soi que les Betteraves ainsi avariées, fortement enrichies en sucre réducteur et très appauvries en saccharose, sont inutilisables en sucrerie. Mais la distillerie, vu la facile hydrolyse de la fructosane, peut encore en tirer parti, ce qui n'est pas le cas pour les betteraves où apparaît la dextrane.

(4) *Comptes rendus*, 160, 1915, p. 360.

(5) *Bull. Soc. Chim.*, 29, 1921, p. 409.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude des antipodes optiques de la valine, comme source d'azote pour diverses bactéries.* Note de M. **JACQUES NICOLLE**, présentée par M. Maurice de Broglie.

J'ai étudié la croissance de diverses bactéries dans un milieu synthétique (¹) (que je nommerai milieu S), où le sulfate d'ammoniaque a été remplacé alternativement par la valine droite et la valine gauche.

Les mesures ont porté sur des concentrations en valine variant de $6 \cdot 10^{-4}$ à $6 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ dans des tubes qui renfermaient 5 cm³ de milieu. Le pH était de 7,6. L'ensemencement était effectué avec des bactéries cultivées sur gélose (culture d'environ 20 heures). La température de l'étuve était de 37°C. Quatorze cultures différentes ont été utilisées, comme il est indiqué au tableau qui résume les expériences.

| N° | Bactérie | T ₁ | T ₂ | V _d | V _g | D(V _d -O) | V _g max |
|-----|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------|--------------------|
| 1. | B. pyocyannique | — | — | ++++ | ++ | 138 | 152 |
| 2. | B. Friedländer | — | — | ++++ | ++ | 176 | 144 |
| 3. | B. <i>Proteus vulg.</i> X 19.... | — | — | ++++ | ++ | 132 | 96 |
| 4. | B. <i>coli</i> | — | — | ++++ | ++ | 150 | 24 |
| 5. | B. Gärtner | — | — | ++++ | + | 228 | 120 |
| 6. | B. Morgan II | — | — | ++++ | + | 216 | 108 |
| 7. | B. para-B | — | — | ++++ | + | 192 | 24 |
| 8. | B. Eberth | — | — | ++++ | + | 96 | 24 |
| 9. | B. <i>Typhi-murium</i> | — | — | ++++ | + | 120 | 24 |
| 10. | B. Flexner | — | — | ++++ | + | 168 | 120 |
| 11. | B. <i>subtilis</i> | — | — | ++++ | + | 156 | 120 |
| 12. | B. Shiga | — | — | ++++ | — | (216) | 0 (²) |
| 13. | B. para-A | — | — | — | — | 0 | 0 |
| 14. | B. Morgan I | — | — | — | — | 0 | 0 |

T₁, témoin milieu S sans source d'azote;

T₂, témoin milieu S sans source d'azote mais avec glucose à la concentration de $6 \cdot 10^{-3}$ g/cm³;

V_d, milieu S avec valine droite comme source d'azote et glucose comme T₂;

V_g, milieu S avec valine gauche comme source d'azote et glucose comme T₂;

D(V_d - O) indique en heures la différence entre le temps de croissance complet sur milieu V_d et sur milieu ordinaire (c'est-à-dire avec sulfate d'ammoniaque comme source d'azote). Le chiffre représente la moyenne de très nombreuses expériences;

V_g max indique en heures le passage par le maximum de croissance pour la valine gauche : le chiffre représente la moyenne de très nombreuses expériences;

— indique qu'il n'y a eu aucune croissance;

(¹) A. LWOFF, F. NITTI et M^{me} TRÉFOUËL, *Annales de l'Institut Pasteur de Paris*, 1941, 67, p. 177; J. NICOLLE, *Comptes rendus*, 1944, 218, p. 482.

(²) Le chiffre indiqué est celui de la croissance totale depuis l'ensemencement, le B. Shiga n'ayant jamais poussé sur le milieu ordinaire.

+ indique un commencement de croissance;

++ indiquent une croissance de moitié;

+++ indiquent une croissance complète équivalente à celle que l'on observe sur les témoins en milieu ordinaire.

Sur les 14 cultures employées :

1° Aucune ne s'est développée dans le milieu synthétique avec ou sans glucose, mais privé d'azote.

2° 11 bactéries ont atteint leur développement complet en utilisant la *valine droite* comme source d'azote au milieu du sulfate d'ammoniaque.

3° 10 ont pu utiliser la *valine gauche* (dont le B. pyocyanique et le B. Friedländer presque complètement) à des degrés divers, mais sans pouvoir atteindre leur complet développement.

4° 3 n'ont pu utiliser *ni l'antipode droit ni l'antipode gauche*.

5° La croissance sur la valine droite a toujours été, pour une même bactérie, beaucoup plus lente que sur le milieu ordinaire. J'ai cherché si le fait d'avoir remplacé le sulfate d'ammoniaque par la valine avait pu ralentir la croissance des cultures par suite de la disparition du soufre, mais, ayant compensé cette perte par l'addition de quantités équivalentes de sulfate neutre de potassium, je n'ai observé aucune différence à ce sujet.

6° La croissance sur la valine gauche a toujours été, pour une même bactérie et à un même instant, inférieure au développement sur la valine droite.

7° Les concentrations les plus favorables se trouvaient dans l'intervalle $2,4 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ à $6 \cdot 10^{-3}$ g/cm³.

8° Le B. pyocyanique semble pouvoir utiliser les deux antipodes optiques de la valine à la fois comme source d'azote et de *carbone*, surtout pour ce qui concerne la valine droite.

9° L'addition de valine droite ou de valine gauche dans un milieu ordinaire complet n'a produit aucun effet.

Nous voyons donc que certaines bactéries peuvent utiliser (presque complètement ou seulement en partie) les deux antipodes optiques de la valine comme source d'azote, *mais avec des vitesses différentes*.

Il est à noter que l'antipode droit, qui est le plus favorable, est celui qui se trouve dans la nature à l'état libre ⁽³⁾.

(3) V. GRIGNARD, G. DUPONT, R. LOCQUIN, *Traité de Chimie organique*, Paris, 1941 (Article de A. Morel), 13, p. 143.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Métabolisme de l'acide caproïque chez le Penicillium glaucum*. Note de M. PIERRE HEITZMANN, présentée par M. Gabriel Bertrand.

On sait, depuis Stärkle ⁽¹⁾, que le *Penicillium glaucum*, moisissure banale, est capable de former des méthylcétones à partir des acides gras à nombre d'atomes de carbone inférieur à 14.

Du point de vue quantitatif, ce phénomène a été étudié par Acklin ⁽²⁾ et dernièrement par Thaler et ses collaborateurs ⁽³⁾. Néanmoins ces auteurs se sont limités à déterminer les quantités de cétones formées en utilisant un mycélium proliférant.

Acklin obtient des rendements en méthylpropylcétones faibles avec l'acide caproïque et plus élevé avec la tricaproïne. Cette différence est vraisemblablement due à ce que le tricaproïde n'est hydrolysé et par conséquent métabolisé que par un mycélium qui ne prolifère plus ou peu.

Thaler recherche les stades intermédiaires de cette oxydation : acide β -hydroxy, acide 2.3-éthylénique.

Nous avons pensé qu'il serait bon, en vue d'étudier le mécanisme, d'opérer avec un mycélium non proliférant, afin de simplifier le problème en éliminant le métabolisme de l'azote. Nous nous sommes attaché à mettre au point une technique et à produire le maximum de méthylpropylcétone avec le minimum de mycélium pour diminuer l'importance relative des phénomènes secondaires. Nous déterminons simultanément la méthylcétone formée et l'acide disparu.

Nos études ont débuté avec l'acide caproïque, qui est transformé en méthylpropylcétone. Celle-ci est assez soluble dans l'eau (5,64 % à 20°) et facilement dosable avec exactitude. Mais il faut remarquer qu'une concentration trop forte en acide ou en cétone est toxique pour le mycélium. D'après nos essais à pH 7, une concentration de 0,3 % en acide caproïque sous forme de caproate ralentit nettement la culture et une concentration de 1,3 % l'inhibe. Pour la méthylpropylcétone, une concentration de 0,6 % ralentit la culture et une concentration de 1 % l'inhibe.

Pour doser la méthylpropylcétone, nous formons un précipité avec la 2.4-dinitrophénylhydrazine en tenant compte des pertes par évaporation déterminées empiriquement.

L'acide caproïque, qui est entraînable par la vapeur d'eau, est titré suivant la méthode de Duclaux.

Dans une fiole d'Erlenmeyer de 1^l fermée avec un bouchon de liège, nous

⁽¹⁾ *Biochem. Z.*, 151, 1924, p. 371.

⁽²⁾ *Ibid.*, 204, 1929, p. 253.

⁽³⁾ THALER et GEIST, *Biochem. Z.*, 302, 1939, pp. 121 et 369; THALER et EISENLOHR, *ibid.*, 308, 1941, p. 188.

mettons 200^{cm³} de tampon de phosphate M/15 à pH 7 contenant du caproate de potassium (400^{mg} acide caproïque). A la surface du liquide nous déposons un morceau de mycélium lavé et épongé (100^{mg} sec) provenant d'une culture de 48 heures sur eau de touraillons glucosée. Le tout est placé à l'étuve à 20-22°, durée d'incubation 7 jours.

| | |
|--------------------------------|-------------------|
| Acide caproïque disparu..... | 231 ^{mg} |
| Méthylpropylcétone formée..... | 79 ^{mg} |
| Rendement | 46 % |

Il ne se forme pas d'autres acides volatils comme l'acide butyrique et l'acide acétique.

Cette expérience, répétée plusieurs fois avec de légères variantes, ne nous a jamais permis d'obtenir des rendements supérieurs à 50 %.

Dans ces conditions, le mycélium est capable de produire de la méthylpropylcétone après 10 jours d'incubation, il peut en former jusqu'à trois fois son poids sec, et il ne transforme pas cette cétone en d'autres composés.

Ces premiers résultats nous montrent donc que l'oxydation de l'acide caproïque en acide β -cétonique et en méthylpropylcétone doit être couplée avec la transformation d'une autre partie de l'acide caproïque.

La séance est levée à 16^h.

A.Lx.

